

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК
ГРНТИ
Инв. №

| |
|---|
| УТВЕРЖДЕНО: |
| Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» |
| От имени Руководителя организации _____/Иванов А.О./ М.П. |

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа Государственного контракта
№ П2124 от 05 ноября 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П2124,
Дополнению от 28 июля 2010 г. № 2

| |
|---|
| Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» |
| Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами. |
| Проект: Керамические материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических устройств |
| Руководитель проекта: _____/Русских Ольга Владимировна (подпись) |

Екатеринбург
2010 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П2124 от 5 ноября 2009 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького»

Руководитель темы:

без ученой степени, без
ученого звания _____ Русских О.В.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без
ученого звания _____ Тонкушина М.О.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания _____ Морозова М.В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания _____ Шатохина А.Н.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания _____ Кузнецова О.Г.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания _____ Пивченко С.В.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 103 с., 4 части, 59 рисунков, 25 таблиц, 31 источника литературы, 2 приложения.

СЛОЖНООКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ МЕМБРАН И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Ключевые слова: "Ультрадисперсные порошки, электролиты, мембраны, катализаторы, кристаллическая структура, электротранспортные свойства, нанесенные катализаторы, катализаторы дожиг топлива".

Объектами исследования настоящей НИР являются сложнооксидные фазы семейств $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Cs}$, $\text{M}=\text{Cu}$, $x=0 - 0,6$, $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}$, Sm , Cs , Cu), BIMEVOX, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № П2124 "Сложнооксидные материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических систем" (шифр "НК-392П") от 5 ноября 2009 по направлению «Проведение поисковых научно-исследовательских работ по направлениям: «Строительные технологии», «Механотроника и создание микросистемной техники», «Создание мембран и каталитических систем», «Создание и обработка полимеров и эластомеров», «Создание и обработка кристаллических материалов», «Создание и обработка композиционных керамических материалов», «Металлургические технологии» в рамках мероприятия 1.3.2 Программы», выполняемому в рамках мероприятия 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» мероприятия 1.3 «Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах» направления 1 «Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий» федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Цель работы: получение оксидных порошков для материалов каталитических систем и мембран электрохимических устройств, характеризующихся высокой величиной удельной поверхности, малым размером пор или зерен, сравнительно узким распределением зерен порошков по размерам, сравнительно высокой каталитической активностью.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих **задач**:

- Получение различными методами синтеза ультрадисперсных сложнооксидных порошков семейств $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Cs}$, $\text{M}=\text{Cu}$, $x=0 - 0,6$, $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}$, Sm , Cs , Cu), BIMEVOX, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, изучение возможности образования твердых растворов, границ существования твердых растворов, составов образующихся фаз, кристаллографических параметров.

- Исследование физикохимических характеристик получающихся сложнооксидных порошков: размер зерен порошков, удельная поверхность, нестехиометрия.

- Изучение каталитических характеристик ультрадисперсных порошков в реакции окисления сажи и угарного газа, определение температурного интервала работы катализаторов, энергий активации процесса окисления сажи, констант скорости реакции окисления, температур зажигания катализаторов.

- Изучение процессов спекания ультрадисперсных порошков. Изучение электротранспортных свойств.

- Установление взаимосвязи состава, типа и условий методов синтеза, с каталитическими и электропроводящими свойствами. Выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве материалов для каталитических систем и мембран электрохимических устройств.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ по 2 этапу Государственного контракта:

Кроме основного метода получения сложнооксидных материалов – твердофазного (керамического), как наиболее универсального, использован метод пиролиза полимерно-солевых композиций, что позволяет достичь высокой химической однородности материала и возможности его получения в мелкодисперсном состоянии. Для аттестации сложнооксидных фаз и ультрадисперсных материалов на их основе использован комплекс современных физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, dilatометрический метод, дифференциальный термический анализ, метод лазерной дифракции, метод оптической микроскопии, объемный вариант сорбционного метода БЭТ, импедансная спектроскопия, термогравиметрический анализ, метод изучения каталитической активности на установке проточного типа.

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ по 1 этапу Государственного контракта:

1. Оборудование для синтеза и термообработки оксидных материалов (как на этапе 1). Аппаратура для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов: дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund

Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker. Приборы для аттестации порошков: лазерный анализатор распределения частиц по диаметрам SALD-7101 (Япония), измеритель удельной поверхности Сорби-4 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск), Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США). Универсальный анализатор дисперсий наночастиц и растворов полимеров 90BI-Zeta Plus. Прибор для термомеханического анализа TMA 202/1/G (NETZSCH), оптические микроскопы CX-41 и BX-51 (Olympus, Япония), синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия), DSC анализатор 409 PC Luxx, Netzsch интегрированный с квадрупольным масс-спектрометром STA 409 QMS 403 C Aëolos, Netzsch. Термовесы Pyris 1 TGA Perkin-Elmer (1600°C, $a_{O_2} = 10^{-20} \dots 1$). Дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия).

2. Печи, пресс гидравлический РО 3, пресс-формы. Дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker. Прибор для термомеханического анализа TMA 202/1/G (NETZSCH), оптические микроскопы CX-41 и BX-51 (Olympus, Япония). Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США). Термовесы Pyris 1 TGA Perkin-Elmer (1600°C, $a_{O_2} = 10^{-20} \dots 1$). Дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия). Портативный модульный газоанализатор Testo 350XL (Testo, Германия)

3. Оригинальные установки для измерения термических зависимостей общей электропроводности, измерения кислородной нестехиометрии, термического расширения, каталитической активности. Электрохимический комплекс производства ООО «Элинс» (г.Черноголовка). Компьютеры, оснащенные математическими пакетами “Maple 9”, “Origin 7.5”, позволяющие проводить обработку полученных результатов и проведение теоретических расчетов.

4. Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Лицензионное программное обеспечение. ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ». ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления». ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ». ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

Результаты работ по 2 этапу НИР включают:

1. Материалы теоретических и (или) экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем не менее 2 п.л.), включая:

- аналитический отчет о проведении теоретических и (или) экспериментальных исследований;
- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;
- модели, методы, программы и (или) алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;
- рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

2. Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

3. Копии не менее 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований были получены сложнооксидные фазы $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}$), $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, BIMEVOX исследованы функциональные характеристики ультрадисперсных порошков на основе полученных сложнооксидных соединений, выбраны составы наиболее перспективные для использования в качестве материалов для каталитических систем и мембран в электрохимических устройствах. Проведены обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы в статье в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (1 публикация).

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВСПС – висмутсодержащие перовскитоподобные соединения;

BIMEVOX – $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$;

к.ч. – координационное число;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ПСК – полимерно-солевая композиция;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

Пр.гр. – пространственная группа симметрии;

ФП – фазовый переход;

БЭТ – метод Брунауэра-Эметта-Теллера;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПВП – поливинилпирролидон;

КТР – коэффициент термического расширения;

YSZ, 3Y-TZP – ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 ;

рН – водородный показатель кислотности;

x – мольная доля компонента;

α -, β -, γ -, γ' – структурные модификации BIMEVOX;

T – температура, К;

Θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей, град;

a , b , c – параметры элементарной ячейки, Å;

V – объем элементарной ячейки, Å³;

δ – индекс нестехиометрии кислорода;

σ – общая электропроводность, Ом⁻¹см⁻¹;

f – частота тока, Гц;

$V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ – вакансия кислорода;

r – радиус таблетированного образца, см;

R – омическое сопротивление, Ом;

R_b – объемное сопротивление, Ом;

R_{gb} – зернограничное сопротивление, Ом;

I – электрический ток, А;

α – коэффициент термического расширения;

ρ – плотность твердого тела, г/м³;

d – диаметр частиц, мкм;

$S_{\text{уд.}}$ – удельная площадь поверхности образца, м²/г;

$E_{\text{акт.}}$ – энергия активации;

Z – импеданс, Ом;

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 7 |
| ВВЕДЕНИЕ | 11 |
| 1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе | 14 |
| Проведение II этапа исследований по проблеме: «Сложнооксидные материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических систем» | 18 |
| 2. Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований..... | 18 |
| 2.1.1. Характеристика исходных веществ | 18 |
| 2.1.2. Методы синтеза сложнооксидных материалов..... | 19 |
| 2.1.2.1 Твердофазный синтез сложных оксидов | 19 |
| 2.1.2.2 Механохимический синтез сложных оксидов | 19 |
| 2.1.2.3. Метод пиролиза полимерно-солевых композиций | 20 |
| 2.1.3 Рентгенофазовый анализ..... | 21 |
| 2.1.4 Дилатометрический анализ..... | 22 |
| 2.1.5 Дифференциальный термический анализ | 22 |
| 2.1.6 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции. | 23 |
| 2.1.7 Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической микроскопии | 24 |
| 2.1.8 Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ | 24 |
| 2.1.9 Подготовка образцов для исследования электропроводности..... | 24 |
| 2.1.10 Измерение электропроводности образцов | 25 |
| 2.1.12. Измерение общей электропроводности образцов | 26 |
| 2.1.13. Изучение каталитической активности в реакции окисления СО..... | 27 |
| 2.1.14. Изучение каталитической активности в реакции окисления сажи..... | 28 |
| 2.1.14.1 Изотермический режим..... | 28 |
| 2.1.14.2 Политермический режим | 28 |
| 2.1.15 Титриметрический анализ образцов | 29 |
| 2.2. Результаты исследований и их обсуждение..... | 30 |
| 2.2.1 Аттестация. Кристаллографические параметры..... | 30 |
| 2.2.1.1 Системы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,6$) | 30 |
| 2.2.1.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ | 31 |
| 2.2.1.3 Система BIMEVOX | 32 |
| 2.2.2 Физикохимические характеристики сложнооксидных катализаторов. Размер частиц. Морфология поверхности. Удельная поверхность. Нестехиометрия..... | 36 |
| 2.2.2.1 Система $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$) | 36 |
| 2.2.2.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ | 39 |
| 2.2.2.3 Система BIMEVOX | 45 |
| 2.2.2.4 Система $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ | 47 |
| 2.2.3 Каталитическая активность в реакции окисления сажи | 50 |
| 2.2.3.1 Система $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ | 50 |

| | |
|--|-----|
| 2.2.3.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ | 57 |
| 2.2.4 Каталитическая активность в реакции окисления угарного газа..... | 64 |
| 2.2.4.1 Системы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ | 64 |
| 2.2.4.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ | 66 |
| 2.2.5 Дилатометрические исследования сложных оксидов | 68 |
| 2.2.5.1 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ | 68 |
| 2.2.5.2 Система BIMEVOX | 76 |
| 2.2.5 Электрические свойства сложных оксидов..... | 78 |
| 2.2.5.1 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ | 78 |
| 2.2.5.2 Система BIMEVOX | 81 |
| 3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований..... | 85 |
| 3.1 Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей..... | 88 |
| 3.2 Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальном секторе экономики | 89 |
| 4. Публикации результатов НИР..... | 93 |
| 4.1 Общие сведения о публикациях..... | 93 |
| 4.2 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию..... | 93 |
| 4.3 Копии статей, опубликованных в журнале вак или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации Фцп «научные и научно-педагогические кадры инновационной россии» на 2009 – 2013 годы | 93 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 95 |
| Список использованных источников..... | 96 |
| Приложение 1. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций» (12 листов)..... | 99 |
| Приложение 2. Копия статьи Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 1047-1050..... | 100 |

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время остро стоит проблема комплексной очистки промышленных отходящих газов. В воздух промышленностью выбрасывается широкий спектр вредных веществ, в различных сочетаниях, таких как угарный газ, сажа, алифатические и ароматические углеводороды различных классов, включая канцерогенные, спирты, кетоны, эфиры, альдегиды, гетеросоединения, оксиды азота и пр. Подобные загрязнения весьма плохо сказываются на состоянии окружающей среды и здоровья человека.

Использование каталитических методов позволяет проводить очистку отходящих газов наиболее эффективно и безотходно, отличается относительной простотой реализации процессов, хотя само по себе относится к прецизионным наукоемким технологиям.

Сложные оксиды находят все большее применение на практике, благодаря возможностям варьирования их свойств в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования, в качестве материалов для твердых электролитов и анодов в твердооксидных топливных элементах, сенсоров, материалов для изготовления кислородных мембран, катализаторов. В настоящее время большой интерес представляет получение сложных оксидов в виде нанопорошков и субмикронных систем. У таких материалов в зависимости от условий получения могут быть сформированы заданные свойства. С одной стороны они позволяют создавать плотную керамику, газоплотные покрытия, например, для кислородных мембран, анодов для твердооксидных топливных элементов. С другой стороны они служат основой для получения высокоактивных катализаторов, используемых в органическом синтезе, термokatалитических устройствах защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ и т.д.

Одним из наиболее перспективных способов получения сложнооксидных материалов с заданными характеристиками является метод пиролиза полимерно-солевых композиций, физико-химические основы которого разработаны в Уральском гос. Университете [1]. Данный метод позволяет получать широкий круг сложных оксидов, является гибким и легко реализуемым на практике, безотходным, экологически безопасным. При получении каждого конкретного материала с использованием общих принципов способа разрабатываются оптимальные условия его синтеза.

Сложнооксидные соединения успешно применяются в качестве твердых электролитов, материалов для катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах, катализаторов, сенсоров, кислородных мембран. И материал должен обладать целым комплексом свойств для успешного применения в каждом отдельном случае.

Сложнооксидный материал для использования в качестве катализатора должен обладать рядом свойств [1], например, материал должен иметь высокую механическую прочность, точный химический состав, химическую и термическую устойчивость, высокую удельную поверхность, невысокое гидродинамическое сопротивление. Сложнооксидный материал для изготовления кислородной мембраны так же должен обладать рядом свойств: высокой смешанной проводимостью по ионам кислорода и электронам (дыркам), значительной разупорядоченностью по кислороду; термодинамической устойчивостью в широких диапазонах парциальных давлений и температур; хорошей спекаемостью в плотную, газонепроницаемую керамику.

Таким образом, актуальной задачей является совершенствование уже известных материалов и поиск новых, обладающих хорошими эксплуатационными характеристиками.

Данный проект сосредоточен на выборе методов получения соединений семейств $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Cs}, \text{Cu}$), $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, BIMEVOX, комплексном изучении физикохимических свойств, получаемых сложнооксидных фаз, аттестации соединений и исследовании каталитических и электротранспортных характеристик изучаемых материалов в зависимости от состава и температуры с использованием комплекса современных физико-химических методов.

На втором этапе работы основными целями и задачами являются:

Получение сложнооксидных порошков для материалов каталитических систем и мембран электрохимических устройств, характеризующихся высокой величиной удельной поверхности, малым размером пор или зерен, сравнительно узким распределением зерен порошков по размерам, сравнительно высокой каталитической активностью, высокой кислородной проводимостью в области средних температур.

Для достижения поставленных целей и задач на втором этапе настоящей работы планируется: выбрать оптимальные для получения ультрадисперсных порошков методы синтеза, подготовить установки и оборудование для проведения твердофазных и растворных методов синтеза; для исследуемых составов получить данные о процессах, протекающих при синтезе: идентифицировать фазовый состав продуктов, рассчитать кристаллохимические параметры, выявить фазовые переходы. Изучить морфологию поверхности, коэффициенты термического расширения. Провести исследования каталитической активности материалов в процессе парциального окисления угарного газа, сажи (как компонента выброса транспортных средств), установить температурные интервалы работы катализатора и определить константы скоростей реакций, установить закономерности влияния состава (природа допанта, количество допанта) на

каталитические свойства материалов. Исследовать кислородпроводящие материалы: изучить термомеханические характеристики, общую проводимость в области температур 300-700°C в широких интервалах p_{O_2} , оценить соотношение кислородной и электронной проводимостей. Выбрать ультрадисперсные порошки с наилучшими характеристиками для получения катализаторов, пригодных для использования в каталитических системах и мембран, пригодных для использования в топливных элементах. с требуемым набором физико-химических свойств. Результаты работы опубликовать в ведущих зарубежных и отечественных научных журналах.

1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ

В последнее время остро стоит проблема комплексной очистки промышленных отходящих газов. В воздух промышленностью выбрасывается широкий спектр вредных веществ, в различных сочетаниях, таких как угарный газ, сажа, алифатические и ароматические углеводороды различных классов, включая канцерогенные, спирты, кетоны эфиры, альдегиды, гетеросоединения, оксиды азота и пр. Подобные загрязнения весьма плохо сказываются на состоянии окружающей среды и здоровье человека.

Использование каталитических методов позволяет проводить очистку отходящих газов наиболее эффективно и безотходно, отличается относительной простотой реализации процессов, хотя само по себе относится к прецизионным наукоемким технологиям.

Сложнооксидный материал для использования в качестве катализатора должен обладать рядом свойств. Например, материал должен иметь высокую механическую прочность, точный химический состав, химическую и термическую устойчивость, высокую удельную поверхность, невысокое гидродинамическое сопротивление.

Сложнооксидные соединения так же успешно применяются в качестве твердых электролитов, материалов для катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах, катализаторов, сенсоров, кислородных мембран. Материал должен обладать целым комплексом свойств для успешного применения в каждом отдельном случае.

Например, сложнооксидный материал для изготовления кислородной мембраны должен обладать следующими свойствами: высокой смешанной проводимостью по ионам кислорода и электронам (дыркам); значительной разупорядоченностью по кислороду; термодинамической устойчивостью в широких диапазонах парциальных давлений и температур; хорошей спекаемостью в плотную, газонепроницаемую керамику.

Таким образом, актуальной задачей является совершенствование уже известных материалов и поиск новых, обладающих хорошими эксплуатационными характеристиками, а так же и целенаправленное получение оксидной керамики с заданными функциональными характеристиками.

Одним из наиболее перспективных способов получения сложнооксидных материалов с заданными характеристиками является метод пиролиза полимерно-солевых композиций, физико-химические основы которого разработаны в Уральском гос. Университете. Данный метод позволяет получать широкий круг сложных оксидов, является гибким и легко реализуемым на практике, безотходным, экологически

безопасным. При получении каждого конкретного материала с использованием общих принципов способа разрабатываются оптимальные условия его синтеза.

В настоящей работе планируется выбрать оптимальные для получения ультрадисперсных порошков составы и методы синтеза; подготовить установки и оборудование для проведения твердофазных и растворных методов синтеза; провести исследования каталитической активности материалов в процессе парциального окисления углекислого газа, сажи (как компонента выброса транспортных средств), установить температурные интервалы работы катализатора, установить закономерности влияния метода синтеза на каталитические свойства материалов; для мембран выбрать лучшие материалы с преимущественными вкладами того или иного типа носителей (фазы с высокой ионной (кислородной) проводимостью (в области температур 300-700°C) с исчезающе малым вкладом электронной проводимости в широких интервалах pO_2). Результаты работы будут опубликованы в ведущих зарубежных и отечественных научных журналах.

На первом этапе работы основными целями и задачами являются: анализ научно-технической литературы о современном состоянии проблем получения и использования материалов для мембран и катализаторов; поиск оптимальных способов получения ультрадисперсных порошков соединений типа $Ce_{1-x}Me_xO_{2-d}$, $La_{1-x}Me_xVO_4$, BIMEVOX, $La_{1-x}Me_xMnO_3$; исследование каталитической активности сложнооксидных материалов в процессе окисления сажи и монооксида углерода, зависимости каталитической активности от способа получения ультрадисперсных порошков. Полученные результаты будут являться основой для осознанного выбора методов получения и составов ультрадисперсных материалов, заложат базу для успешного продолжения работы.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ по 1 этапу Государственного контракта: для синтеза образцов использовали метод твердофазного синтеза и метод пиролиза полимерно-солевых композиций, для аттестации полученных сложных оксидов использовали рентгенофазовый анализ; метод БЭТ (изучение удельной поверхности).

На основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы, определен перспективный круг объектов для использования их в качестве мембран и катализаторов для защиты окружающей среды; выбран и опробован для синтеза ультраразмерных частиц оксидных материалов ряд методов.

Проведена идентификация фазового состава продуктов, изучено влияние условий проведения термических циклов на свойства формирующихся фаз. Установлено, что выбор способа синтеза зависит от химической природы соединения и предполагаемого

набора функциональных характеристик, включающих дисперсность, площадь удельной поверхности, каталитические свойства.

Установлено, что для получения различных материалов в ультрадисперсном состоянии не существует универсального метода. Поэтому для каждой исследованной группы соединений могут быть предложены индивидуально подобранные условия синтеза однофазных порошков заданного состава. Например, для синтеза перовскитов общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ наиболее приемлемым с точки зрения получения однофазных образцов, является метод пиролиза полимерно-солевых композиций. Методом керамической обработки невозможно получить однофазных образцов, так как происходит восстановление металлического серебра из его оксида. Синтез методом пиролиза полимерно-солевых композиций может быть применен практически для всех исследованных систем, к тому же предпочтение для синтеза было отдано этому методу, так он наиболее экологически чистый и более экономичен по времени и реактивам.

Изучена удельная поверхность катализаторов, синтезированных по разной методике. На удельную поверхность катализатора влияет не только метод его синтеза, но и способ термообработки катализатора. Увеличение числа стадий термообработки сложных оксидов, синтезированных по методу пиролиза ПСК, приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора.

Изучена каталитическая активность катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ в реакции окисления сажи. Увеличение содержания цезия приводит к увеличению каталитической активности допированных ванадатов. Рассчитана энергия активации процесса каталитического окисления сажи в зависимости от состава.

Изучена каталитическая активность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ в реакции окисления монооксида углерода в зависимости от состава. Ванадат лантана-цезия является не очень эффективным катализатором окисления угарного газа, но добавление цезия увеличивает его каталитическую активность по сравнению с недопированным ванадатом лантана. При комплексной очистке отходящих промышленных газов, необходимо вместе с данными катализаторами использовать более эффективный катализатор, например, катализатор на основе манганита лантана.

Метод синтеза катализатора играет большую роль при использовании катализатора для реакций с участием газообразных веществ (окисление угарного газа), так как при окислении на поверхности газ – твердое, удельная поверхность катализатора имеет большее значение, так при увеличении удельной поверхности увеличивается и каталитическая активность.

Объем работ, предусмотренный по первому этапу Государственного контракта, выполнен полностью, что создает хороший задел для успешного продолжения работы с целью разработки методов получения ультрадисперсных порошков для создания каталитических систем и керамических мембран на основе сложнооксидных соединений. Осуществлен обширный поиск литературных источников и проведен их анализ. Апробированы методы синтеза ультрадисперсных порошков сложнооксидных материалов, проведена их аттестация. Представлен научно-технический отчет.

Проведение II этапа исследований по проблеме: «Сложнооксидные материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических систем»

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Методическая часть

2.1.1. Характеристика исходных веществ

Для синтеза изучаемых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4$ и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ использовали следующие исходные вещества:

1. нитрат лантана (III) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»
2. карбонат цезия CsNO_3 квалификации «чда»
3. метаванадат аммония NH_4VO_3 квалификации «чда»
4. азотная кислота HNO_3 квалификации «осч»
5. оксид лантана (III) La_2O_3 квалификации «чда»
6. нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»

В качестве полимерного компонента для синтеза использовали:

ПВС марки 11/2 (по ГОСТ 10779-78) и ПВП марки K29-32 (молекулярная масса 58000, производство Acros).

Для синтеза изучаемых твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ использовали следующие исходные вещества:

1. нитрат церия (IV) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»
2. нитрат цезия CsNO_3 квалификации «ч»
3. нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»
4. азотная кислота HNO_3 квалификации «осч»
5. оксид самария (III) Sm_2O_3 квалификации «чда»
6. карбонат празеодима $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ квалификации «осч»

В качестве полимерного компонента для синтеза использовали:

ПВС марки 11/2 (по ГОСТ 10779-78).

Для синтеза изучаемых твердых растворов BIMEVOX использовали следующие исходные вещества:

1. оксид висмута (III) Bi_2O_3 квалификации «осч»
2. оксид ванадия (V) V_2O_5 квалификации «осч»
3. оксид железа (III) Fe_2O_3 квалификации «осч»
7. нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «осч»

8. нитрат хрома (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации «осч»

9. перекись водорода H_2O_2 (марки экстра)

10. азотная кислота HNO_3 квалификации «осч»

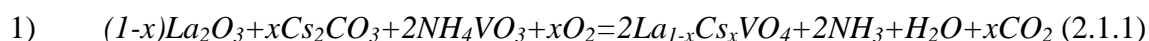
В качестве полимерного компонента для синтеза использовали:

ПВС марки 11/2 (по ГОСТ 10779-78).

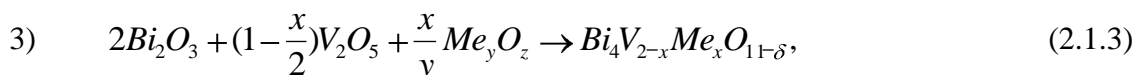
2.1.2. Методы синтеза сложнооксидных материалов

2.1.2.1 Твердофазный синтез сложных оксидов

Синтез сложных оксидов семейств $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4$ и BIMEVOX по стандартной керамической технологии осуществляли согласно уравнениям:



где $x=0 - 0,6$ (с шагом 0,1)



где $x(\text{Me}) = 0.05-0.6$ (Fe), $0.1-0.70$ (Cr);

Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и подвергали отжигу. Для семейства $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4$ при температурах от 500 до 800⁰С (для составов с $x=0 - 0,3$) и от 500 до 700⁰С (для составов с $x=0,4 - 0,6$). Температуру повышали ступенчато через каждые 50⁰С и выдерживали на каждой стадии не менее 12 часов.

Образцы семейства BIMEVOX подвергали отжигу при температурах от 500 до 800-850⁰С на воздухе. Температуру повышали ступенчато через каждые 30-50⁰С и выдерживали на каждой стадии 8-20 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав промежуточных и конечных продуктов контролировали методом РФА.

2.1.2.2 Механохимический синтез сложных оксидов

Для синтеза твёрдых растворов готовили смесь из исходных оксидов в соответствии с уравнениями реакций 2.1.2-2.1.3, помещали смесь в планетарную мельницу АГО-2 (табл. 2.1.1) и в течение заданного времени подвергали воздействию перемалывающих шаров. Состав исследуемой смеси контролировали методом РФА через определённые промежутки времени с целью определения механизма фазообразования.

Таблица 2.1.1. Основные технические характеристики мельницы АГО-2.

| Характеристика | Значение |
|---|------------------|
| Режим работы | дискретный |
| Максимальный исходный размер частиц материала, мм | 3 |
| Мелющие тела | шары 6÷10 мм |
| Охлаждающая жидкость | вода |
| Частота вращения барабанов в переносном движении, об/мин | 1290, 1820, 2220 |
| Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, м/с ² | 300, 600, 1000 |

2.1.2.3. Метод пиролиза полимерно-солевых композиций

Метод получения сложных оксидов пиролизом ПСК основан на введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов и водорастворимого неионогенного полимера. В качестве солей обычно используют нитраты или ацетаты, а в качестве полимеров наиболее часто ПВС или ПВП.

При синтезе сложных оксидов семейства $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4$ и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ отдельно были приготовлены два раствора, один раствор содержал метаванад аммония, а второй – нитраты лантана, цезия или меди и цезия. Раствор, содержащий нитраты, содержал избыток азотной кислоты. Для приготовления десятипроцентного водного раствора поливинилового спирта, порошок ПВС растворяли в воде в определенном соотношении. Нагревание на водяной бане проводили до полного растворения ПВС. Затем готовый раствор полимера добавляли к растворам солей в необходимом соотношении, после чего сливали два раствора вместе. Следует отметить, что приливали всегда раствор метаванадата аммония к раствору нитратов цезия и лантана, чтобы избежать получения расслоения системы. Затем данные растворы разливались на плоскую поверхность, а затем высушивались пленки при комнатной температуре. Высушенные пленки сжигали в фарфоровых чашках.

Далее проводилась окончательная термообработка образцов в течении 4 – 5 часов при температуре 650⁰С. Фазовый состав полученных образцов контролировали при помощи РФА.

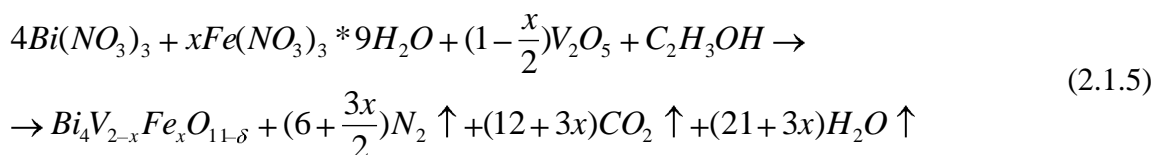
Окислительно-восстановительное взаимодействие нитрат-ионов с поливиниловым спиртом (или поливинилпирролидоном) дает экзотермический эффект, что приводит к саморазогреву смеси. Дополнительное каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные реакции оказывает возникающий сложный оксид [2, 3]. В общем виде для ПВС подобное взаимодействие описывается реакцией, где окислитель условно обозначен как азотная кислота [2]:



При синтезе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Cs}, \text{Cu}$) раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов в требуемых соотношениях, а также водорастворимый полимер, нагревали в фарфоровой чашке. Если исходными реагентами служили карбонаты, то они предварительно были растворены в концентрированной азотной кислоте в требуемом соотношении.

При пиролизе сначала происходит удаление растворителя и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция пиролиза (разложения), образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору. Далее проводилась окончательная термообработка образцов в течение 24 часов при температуре 650°C .

Для синтеза семейства BIMEVOX методом пиролиза полимерно-солевых композиций брали нитраты необходимых веществ (твердые соли или растворы с известной концентрацией) и полимер (ПВС), соблюдая соотношение по металлическим компонентам $\text{Bi} : \text{V} : \text{Me} = 4 : (2-x) : x$. Необходимое количество ПВС рассчитывали в соответствии со следующей схемой (на примере синтеза железосодержащих твердых растворов в расчете на одно звено ПВС):



Металлы переводили в раствор растворением нитратов в воде, оксида висмута – в азотной кислоте, оксида ванадия – в азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. Далее растворы смешивали при нагревании на плитке с добавлением 5%- или 10%-го водного раствора, либо сухого ПВС в стехиометрическом соотношении, или с избытком не более чем в 1.5 раза. Полученный раствор упаривали в фарфоровой чашке досуха, а затем, продолжая нагревать, проводили пиролиз сухого остатка [4]. В результате синтеза образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору. Далее проводили окончательную термообработку образцов в течение нескольких (до 5) часов при температуре 700°C . Однофазность полученных образцов контролировали методом РФА.

2.1.3 Рентгенофазовый анализ

Идентификацию синтезированных сложных оксидов и контроль однофазности образцов осуществляли методом порошкового РФА. Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра ДРОН-3. Рентгенограммы снимались в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\Theta=20-80$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Нахождение параметров элементарных ячеек выполняли на компьютере с

помощью программных пакетов «FPeaK», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD [5].

2.1.4 Дилатометрический анализ

Дилатометрические исследования выполнены с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, при скорости нагрева 2 градуса в минуту, в интервале температур 25-1100 °C. Первичными данными прибора является зависимость линейных размеров образца от температуры, которая далее подвергается компьютерной обработке. Коррекцию экспериментальной кривой «размер-температура» проводили путём «вычитания» из калибровочной кривой, взятой из опытов по измерению стандартного образца Al₂O₃. Таким образом, удастся исключить расширение измерительной части ячейки. Интегральный (средний) коэффициент линейного термического расширения на определенном температурном интервале рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT}, \quad (2.1.6)$$

где L_0 – начальная длина образца, мкм;

dT – температурный интервал, К;

dL – изменение длины образца в температурном интервале dT , мкм.

Для дилатометрических исследований сложных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ образцы после конечной стадии термообработки были спрессованы в круглые таблетки с плоскопараллельными торцами, диаметром 9 мм и высотой 2-3 мм.

Для дилатометрических исследований сложных оксидов BIMEVOX образцы после конечной стадии синтеза были спрессованы в прямоугольные. Для придания окончательной формы и размеров (длина не более 25 мм) с плоскопараллельными гранями, брикеты шлифовались тонкой наждачной бумагой.

Для изучения процессов спекания предварительный отжиг брикетов не проводился, и съемку проводили в политермическом режиме.

2.1.5 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ выполнен в температурном интервале 293-973 К. В качестве стандарта использовали оксид алюминия. Для анализа использовали дериватограф Shimadzu DTG-60/60H (табл. 2.1.2) и термоанализатор STA 409 PC Luxx Netzsch. Термоанализатор позволяет проводить синхронные ТГ-ДСК или синхронные ТГ-ДТА измерения благодаря сочетанию свойств термовесов с верхней загрузкой и высокотемпературного дифференциального сканирующего калориметра. Основные характеристики термоанализатора STA 409 PC Luxx приведены в табл. 2.1.3.

Табл. 2.1.2. Технические характеристики DTG-60/60H.

| Характеристика | Значение |
|---------------------|------------------------|
| Рабочая температура | От комнатной до 1773 К |
| Диапазон измерения | ± 500 мг |
| Дискретность | 0.001 мг |
| Количество образца | Максимум 1 г |

Табл. 2.1.3. Основные технические характеристики STA 409 PC Luxx.

| Характеристика | Значение |
|-------------------------------------|--|
| Чувствительность | 0.001 мг |
| Диапазоны измерения изменения массы | ± 20 мг, ± 200 мг, ± 2000 мг |
| Точность | 1% от предела измерения |
| Максимальная нагрузка | 18 г |
| Диапазон рабочих температур | 298-1773 К |
| Скорость изменения температуры | от 0.1 до 50 град/мин. |

2.1.6 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

Анализ распределения частиц по размерам выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu (табл. 2.1.4). В основе измерения на данном приборе используется метод лазерного светорассеяния. Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата (60 градусов) дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для исследования образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчёт распределения частиц по радиусам.

Табл. 2.1.4. Основные технические характеристики SALD-7101 Shimadzu.

| Характеристика | Значение |
|----------------------------|--|
| Диапазон размеров частиц | 15 нм-250 мкм |
| Источник света | Фиолетовый полупроводниковый лазер (длина волны 375 нм) |
| Фотоприемники | Матрица: 81 элемент |
| Диспергирующая баня | Полиацетат и нержавеющая сталь, внутренний объём 280 см ³ |
| Ультразвуковой распылитель | Частота: 42 кГц, мощность: 40 Вт |
| Проточная кювета | 12 см ³ , кварцевое стекло |

2.1.7 Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической микроскопии

Микроскопические исследования выполнены с помощью оптических микроскопов Olympus BX-51 и Olympus CX-41.

Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой для удаления мелких крупинок порошка с поверхности брикета, выявления границ зерен

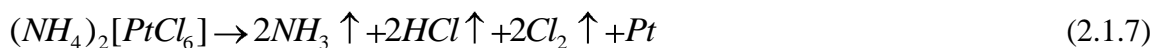
2.1.8 Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ

Удельную поверхность сложнооксидных образцов измеряли на приборе Sorbi N41, Meta, предназначенном для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. В основу измерения удельной поверхности положен метод БЭТ. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Анализатор Sorbi N41, Meta работает под управлением специализированной программы в среде Windows.

Для измерения, на аналитических весах была взята навеска с точностью 0.0001 г образца порошка. Образец помещали в пробирку для анализа, проводили дегазацию с помощью станции дегазации, затем помещали образец в рабочую зону прибора и производили сорбцию. Влажность образца, для поправки на сухую массу, дополнительно измеряли на приборе Sartorius MA35.

2.1.9 Подготовка образцов для исследования электропроводности

Для экспериментального изучения электропроводности все порошкообразные вещества прессовали в таблетки диаметром около 10 мм и спекали при температуре 800 - 1200 °С в течение 2-х часов. Для улучшения контакта электродов с образцом торцевые поверхности таблеток шлифовали тонкой наждачной бумагой. При исследовании электропроводности образцов с платиновыми электродами торцевые поверхности таблетированных образцов покрывали платиной. Для этого на поверхность таблеток наносили гексахлорплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, который при температурах выше 500 °С разлагается с образованием мелкозернистой платины:



Покрытые $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ таблетки отжигали при температуре 500 К в течение 2-3 часов.

2.1.10 Измерение электропроводности образцов

Измерение электропроводности проводилось двухконтактным методом на постоянном токе в изобарических условиях при атмосферном давлении в температурном интервале $300 \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$.

Данный метод применителен к высокоомным образцам ($R \geq 10^2 \text{ Ом}$), так как в этом случае сопротивлением токопроводов и контактов можно пренебречь. На основании анализа литературных данных был сделан вывод, что сложнооксидные соединения состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ обладают удельной электропроводностью порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [6], а значит, достаточно высоким сопротивлением. В этом случае вклад токопроводов и контактов в общее сопротивление незначителен, следовательно, измеряемое сопротивление практически соответствует сопротивлению образца.

На рис. 2.1.1 приведена схема установки для измерения электропроводности.

Исследуемые образцы представляли собой плоско-параллельные таблетки электролита с симметрично нанесенными на обе стороны методом окрашивания электродами из мелкодисперсной платины. Электроды были припечены при температуре 1100°C в течение 2 часов.

При протекании в цепи постоянного тока происходит падение напряжения между двумя электродами. В ходе эксперимента использовали прибор Zirconia 318, позволяющий измерять электросопротивление. Величина сопротивления образца зависит от его геометрии:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.1.8)$$

где ρ - удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; l - длина, см; S - площадь поперечного сечения образца, см^2 .

Удельная электропроводность обратно пропорциональна удельному сопротивлению. Таким образом, значение удельной электропроводности σ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, определяли по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2.1.9)$$

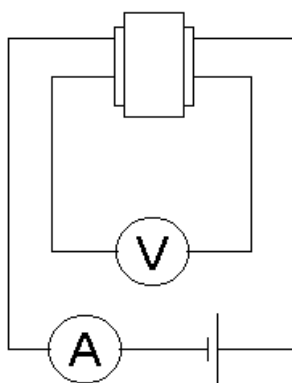


Рис. 2.1.1 Электрическая схема двухконтактного метода измерения электропроводности

2.1.12. Измерение общей электропроводности образцов

Исследование электропроводности проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Так как в работе [7] показано, что результаты, полученные при измерении 2- и 4- электродными методами, практически совпадают, был выбран вариант, более простой с точки зрения практической реализации. Измерения проводили двухконтактным четырехзондовым методом (рис. 2.1.2) на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметров Z-350M, Z-3000 фирмы “Elins” (табл. 2.1.5). Рабочий электрод (Work), противозлектрод (Counter) и оба электрода сравнения (Ref и Comp) расположены на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами.

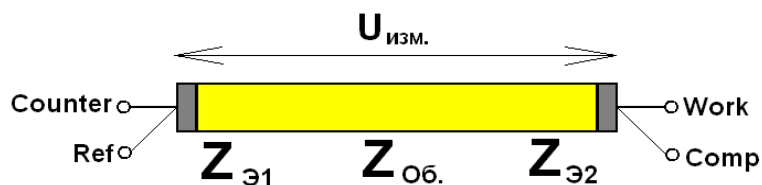


Рис. 2.1.2 Двухэлектродная четырехзондовая схема измерения импеданса.

Табл. 1.1.5 Основные технические характеристики импедансметров Z-350M и Z-3000 Elins.

| Характеристика | Значение | |
|---|------------------|------------------|
| | Z-350M | Z-3000 |
| Диапазон рабочих частот | 1500 КГц – 10 Гц | 3000 КГц – 1 Гц |
| Диапазон измеряемых величин действительной составляющей | 10 МОм – 0.09 Ом | 10 МОм – 0.01 Ом |
| Диапазон измеряемых величин мнимой составляющей | 10 МОм – 0.09 Ом | 10 МОм – 0.01 Ом |

Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13K2».

Основной формой представления результатов является годограф импеданса, то есть зависимость мнимой составляющей от действительной составляющей сопротивления в симметричных координатах. Эквивалентную схему ячейки подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$-\lg(\sigma) = \lg R - \lg \frac{l}{\pi r^2} \quad (2.1.10)$$

где σ – удельная электропроводность, Ом⁻¹см⁻¹;

l – толщина образца, см;

r – радиус таблетированного образца, см;

R – сопротивление образца, Ом.

Погрешность измерения электропроводности определяется ошибкой определения геометрических размеров образца и расчетом общего сопротивления по годографам импеданса, максимальным значение погрешности является при пониженных температурах, но не превышает 3%.

2.1.13. Изучение каталитической активности в реакции окисления СО

Для исследований образцы готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с заданным размером ячеек $d=1,4-1,6$ мм.

Реакции окисления СО проводились в реакторе проточного типа (2.1.3), в данной установке реализовывался режим идеального вытеснения. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси составляло не более 0,2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, нагрузка при этом составляла 4000 мин⁻¹.

Для задания смеси использовались газовые баллоны с N₂ и СО (содержание СО – 20,3%, остальное – инертный наполнитель N₂), а так же газометр для задания соотношения кислорода воздуха и оксида углерода. Соотношение газов в смеси создавали методом вытеснения газом насыщенного раствора хлорида калия. В газометр вместо воды помещали насыщенный раствор хлорида калия для уменьшения растворимости газов в воде. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

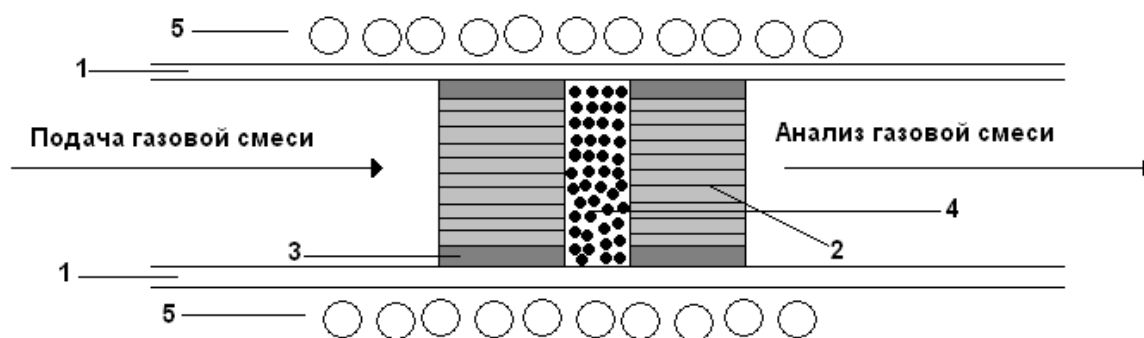


Рис. 2.1.3 Схема реактора проточного типа для определения каталитической активности
На рисунке цифрами обозначены:

1. кварцевая трубка
2. кордиерит с каналами для протока газа
3. уплотнитель
4. гранулированный катализатор
5. нагреватель

2.1.14. Изучение каталитической активности в реакции окисления сажи

2.1.14.1 Изотермический режим

Изучена каталитическая активность катализаторов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ в зависимости от содержания допанта. Измерения проводили на воздухе в изотермическом режиме в открытом реакторе. Для этого в уже разогретую печь помещали лодочки с навеской, затем проводили многократное взвешивание лодочки с навеской через определенные промежутки времени.

В качестве образцов использовали сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Образование сажи может происходить при неблагоприятных условиях работы двигателя, например в пусковом режиме. Для изучения каталитической активности навеску сажи предварительно смешивали с 4-кратным количеством катализатора.

2.1.14.2 Политермический режим

Для оценки каталитической активности образцов экспрессным политермическим методом смесь катализатора и сажи помещали в специальный тигель и проводили термический анализ на воздухе с использованием термоанализатора с соответствующим программным обеспечением Mettler Toledo STAR^e SW 8.10. При этом получали кривые дифференциального термического (ДТА), гравиметрического анализа в интегральной (ТГ) и дифференциальной форме (ДТГ). Скорость нагрева образцов составляла 8 град/мин.

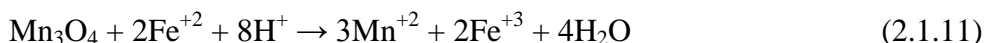
Для измерений использовали сажу марки Printex фирмы Degussa и ПЗ08, произведенную на заводе РТИ. Для изучения каталитической активности данным методом навеску технической сажи смешивали с 20 кратным количеством катализатора.

2.1.15 Титриметрический анализ образцов

Важным аспектом использования функциональных материалов на основе сложных оксидов является прогнозирование и экспрессная оценка их свойств. Один из методов, который может быть использован для этого, - титриметрический анализ с растворением твердофазных образцов. С помощью данного метода можно определить валентное состояние элементов, меняющих свою степень окисления, тем самым можно определить содержание кислорода в сложном оксиде.

Потенциометрическое титрование полученных образцов производили, взяв за основу метод, описанный в работе [8]. Метод основан на хроматометрическом определении валентного состояния меди, в качестве рабочих растворов использовали сульфат двухвалентного железа и бихромат калия, в качестве индикатора для фиксирования конечной точки титрования использовали сульфаниловую кислоту. В отличие от ранее предложенной методики, был использован метод безиндикаторного (потенциометрического) фиксирования конечной точки титрования, а в качестве реагента-растворителя был использован кислый раствор соли Мора, вместо менее стабильного на воздухе сульфата железа (II). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, платиновый – в качестве индикаторного электрода. Измерения потенциала проводили при помощи вольтметра В7-38.

Навеску исследуемого образца растворяли в избытке соли Мора в присутствии серной кислоты, в отличие от методики, описанной в [8], растворение проходило без нагревания в течение не более 10-15 минут. После чего проводили безиндикаторное потенциометрическое титрование избытка Fe^{+2} стандартным раствором 0,1н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Методика была аттестована на образцах гаусманита (Mn_3O_4). В качестве холостых проб брали подкисленный серной кислотой раствор соли Мора. Взаимодействия можно описать следующими химическими реакциями:



Затем избыток соли Мора титруется 0,1н раствором бихромата калия:



Установлено, что безиндикаторное титрование дает воспроизводимые достоверные результаты, оно может быть использовано как удобный метод в меньшей степени

связанный с субъективной ошибкой исполнителя при определении точки эквивалентности.

Помимо этого, данный метод был опробован на образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x=0; 0,1$). Затем данная методика была применена для определения валентного состояния Се в структуре полученных сложных оксидов: $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$.

2.2. Результаты исследований и их обсуждение

2.2.1 Аттестация. Кристаллографические параметры.

2.2.1.1 Системы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3; y=0 - 0,3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,6$)

Образцы состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3; y=0 - 0,3$) были синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций, следуя методике, описанной выше. На рисунке 2.2.1 представлено изображение пленки полимерно-солевой композиции, приготовленной для синтеза сложного оксида $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$, полученное на оптическом микроскопе Olympus BX 51 в проходящем свете, при 10 кратном увеличении. Все образцы, содержащие медь, представляют собой порошки черного цвета, образцы, не содержащие медь – порошки белого цвета.

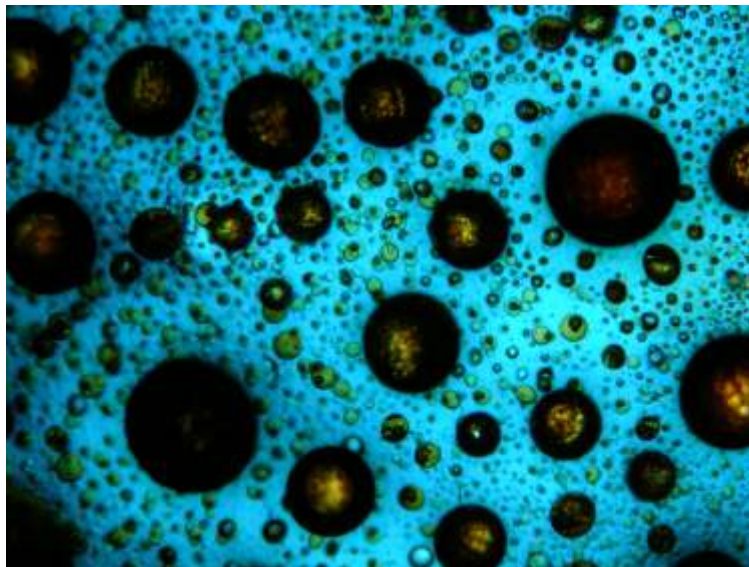


Рис. 2.2.1 Прекурсор (пленка) для получения сложного оксида $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$
(10 кратное увеличение, проходящий свет)

Окончательная термообработка образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ проводилась двухступенчато при температурах 600°C и 800°C , с промежуточным перетиранием.

Окончательная термообработка остальных образцов проводилась при температуре 650°C , а время не более 5 часов. Термообработка не проводилась при более высокой температуре для получения образцов с максимально возможной удельной поверхностью. Для этих же целей время отжига не увеличивалось. В зависимости от условий проведения процесса синтеза и состава соединений при пиролизе полимерно-солевых композиций

могут быть получены активные мелкодисперсные частицы, которые сильно спекаются даже при невысокой температуре, или устойчивые ансамбли частиц. При прочих равных условиях выбор условий синтеза каталитических материалов целесообразно выбирать, чтобы получались объекты второго типа. Как было показано ранее [9, 10, 11] на удельную поверхность влияет и количество стадий термообработки, наличие промежуточных перетираний, в связи с этим термообработку проводили в одну стадию.

Фазовый состав получаемых катализаторов контролировали при помощи РФА. Основной фазой в полученных катализаторах являются твердые растворы на основе ванадата лантана, имеющие структуру типа монацита, пространственные группы P21/N и P21/M. Характеристики обнаруженных фаз в полученных сложных оксидах представлены в таблице 2.2.6 в разделе 2.2.2.1.

Методом твердофазного синтеза были синтезированы сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,6$). Полученные образцы представляли собой порошки желтого цвета, причем с увеличением количества допанта интенсивность откраски увеличивалась. Окончательную термообработку проводили при температурах 800°C для однофазных составов ($x=0 - 0,3$) и 700°C для неоднородных составов ($x=0,4 - 0,6$). Фазовый состав образующихся сложных оксидов контролировали методом РФА. По данным РФА были рассчитаны параметры элементарных ячеек для образующихся твердых растворов. Результаты РФА и кристаллографические параметры представлены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1 Кристаллографические параметры

| Валовый состав катализатора | Обнаруженные фазы | Парметр решетки * LaVO_4 | | |
|--|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | a, Å ($\pm 0,001$) | b, Å ($\pm 0,001$) | c, Å ($\pm 0,001$) |
| $\text{LaVO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 7,032 | 7,276 | 6,707 |
| $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 7,034 | 7,269 | 6,73 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 7,036 | 7,267 | 6,708 |
| $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 7,049 | 7,284 | 6,723 |
| $\text{La}_{0,6}\text{Cs}_{0,4}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 7,039 | 7,274 | 6,729 |
| $\text{La}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 7,030 | 7,255 | 6,721 |
| $\text{La}_{0,4}\text{Cs}_{0,6}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 7,025 | 7,267 | 6,714 |

* LaVO_4 – твердые растворы на основе LaVO_4

2.2.1.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$

Образцы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0.05 - 0.3$; Me=Sm, Pr, Cs, Cu) синтезированы методом пиролиза ПСК, следуя методикам, описанным выше. Полученные образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ представляют собой порошки серого цвета, образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ –

коричневого цвета, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ – желтого цвета, причем с увеличением содержания допанта окраска становится более интенсивной.

Окончательная термообработка образцов проводилась при температуре 650°C , в течение 24 часов. Контроль фазового состава полученных образцов проводили методом РФА. По данным РФА были рассчитаны параметры решетки, представленные в таблице 2.2.7 в разделе 2.2.2.2. По данным РФА образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и $\text{Ce}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ однофазны и образуют твердые растворы со структурой флюорита на основе диоксида церия. На основании данных РФА были рассчитаны параметры решетки твердых растворов. Образец $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ неоднородный и содержит CuO в качестве примесной фазы. Образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ на полученной нами рентгенограмме содержат пики, относящиеся к твердому раствору на основе диоксида церия. Однако более детальные исследования с использованием прецизионного дифрактометра показали [12], что данные образцы неоднородны. Расщепления пиков на полученной нами рентгенограмме мы не наблюдали, так как образуются две кубические решетки с близкими параметрами элементарной ячейки. Расщепление пиков можно наблюдать при получении данных образцов при более высокой температуре. При температуре выше 500°C образуется твердый раствор на основе диоксида церия со структурой флюорита, который при охлаждении снова распадается на две фазы.

2.2.1.3 Система BIMEVOX

Сложные оксиды семейства BIMEVOX, общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ (где $\text{Me}=\text{Fe}$, Cr), были синтезированы разными методиками: методом твердофазного синтеза, механохимической активации и методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

Ранее выполненные исследования процессов, протекающих при твердофазном синтезе сложных оксидов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, допированных различными металлами, показали, что фазообразование всегда идет в несколько стадий, сопровождается протеканием ряда последовательно-параллельных реакций. На начальных этапах синтеза образуются ванадаты висмута и соответствующих металлов различного состава, и взаимодействие заканчивается, как правило, при температуре $800-850^\circ\text{C}$ [13, 14, 15]. При этом взаимодействие компонентов с образованием однофазного продукта в области гомогенности при использовании методов синтеза BIMEVOX через жидкие прекурсоры заканчивается при температуре на $100-150^\circ\text{C}$ ниже, чем при твердофазном синтезе.

В работах [16] показано, что синтез сложных ванадатов висмута механохимическим способом с получением однофазного продукта возможен только после отжига механоактивированной смеси при температуре 697°C . При этом взаимодействие компонентов начинается уже на стадии механической активации. На дифрактограмме в

значительной степени аморфизированного продукта уже на 15-й минуте активации появляются отражения $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$.

В рамках данного проекта выполнен механохимический синтез образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$. Однофазный продукт получается только после отжига механоактивированной смеси при температуре 600 °С, но даже после этого порошок, как правило, остается в заметной степени рентгеноаморфным, однако синтезированный в тех же условиях данный твердый раствор является довольно хорошо закристаллизованным, о чем свидетельствует наличие узких высоких пиков на рентгенограмме отожженной механоактивированной смеси.

При механохимическом методе синтеза $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ проводили изучение последовательности фазообразования с использованием метода РФА при ступенчатом увеличении времени воздействия (0.5, 2, 4, 6, 8, 13, 23 минуты). Смесь после активации в течение 0.5 минут рассматривается в качестве исходной. В табл. 2.2.2 показано изменение фазового состава порошковой смеси в зависимости от времени воздействия при механохимическом синтезе. Фазообразование при механоактивации, как и при использовании других методов синтеза, также идет по нескольким последовательно-параллельным стадиям, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых перовскитоподобных системах. Обнаружено, что BIFEVOX начинает образовываться уже после 4 минут воздействия

Таблица 2.2.2 Состав порошковых смесей при механохимическом синтезе.

| Время воздействия, мин. | Состав порошковой смеси |
|----------------------------|---|
| | $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ |
| 0.5 | Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 |
| 2 | $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, FeVO_4 , $\text{Fe}_{0.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_4$, $\text{Bi}_2\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ |
| 4 | $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р), $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$, $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$, Bi_2VO_5 |
| 6 | $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.5}$, Bi_2VO_5 |
| 8 | $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ |
| 13 | $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ |
| 23 | $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_2$, $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ |
| 23; отжиг при 600 °С | $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р) |

Как известно из литературных данных, катионы многих металлов практически любого зарядового состояния могут замещать ванадий в структуре твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [15, 16]. Границы областей гомогенности, как и областей существования структурных модификаций, для различных замещающих металлов варьируются. В табл.

2.2.3 приведены концентрационные интервалы областей гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ (Me = Fe, Cr).

Таблица 2.2.3. Области существования твердых растворов BIMEVOX.

| Состав BIMEVOX, ME | Метод синтеза | Состав, x | |
|--------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|
| | | Область синтеза | Область гомогенности |
| Fe | твёрдофазный | 0.05-0.6 | ≤ 0.6 |
| | пиролиз ПСК | 0.05-0.7 | ≤ 0.7 |
| Cr | твёрдофазный | 0.1-0.7 | ≤ 0.4 |
| | пиролиз ПСК | 0.1-0.7 | ≤ 0.4 |

Таким образом, исследована последовательность фазообразования при использовании метода механохимической активации для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, где Me = Fe, Cr.

При использовании синтеза методом пиролиза полимерно-солевых композиций не удается значительно расширить области возможного получения твердых растворов, но удается понизить температуру конечной термообработки на 100-150 °С по сравнению с твердофазным синтезом. Все исследованные процессы получения твердых растворов протекают через ряд последовательно-параллельных стадий, что свидетельствует об общем сложном характере взаимодействия в перовскитоподобных системах, независимо от метода синтеза.

Методом порошкового РФА установлены границы существования структурных модификаций BIMEVOX, синтезированных различными методами (табл. 2.2.4). Области существования модификаций несколько различаются в зависимости от состава. На ширину и структурный тип области в большей степени оказывает влияние природа допанта, а не использованный метод синтеза. При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной γ -модификации.

Таблица 2.2.4. Области существования структурных модификаций
твердых растворов BIMEVOX.

| До- пант | Метод синтеза | α (Пр.гр. <i>Aba2</i>) | α (Пр.гр. <i>C2/m</i>) | β (Пр. гр. <i>Amam</i>) | γ (Пр.гр. <i>I4/mmm</i>) | Дополнения |
|-------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Fe | твердофазный | - | 0.05-0.15 | 0.175 | 0.25-0.50 | 0.55-0.7 – <i>Aba2</i> ; 0.2 – смесь <i>Amam</i> и <i>I4/mmm</i> |
| | пиролиз ПСК | - | 0.05-0.15 | 0.175 | 0.20-0.50 | 0.55-0.7 – <i>Aba2</i> |
| Cr | твердофазный | | | 0.1-0.3 | 0.4 | |
| | цитратно- нитратный | - | - | 0.1-0.3 | 0.4 | |

Уточнение кристаллической структуры образца, кристаллизующегося в γ -модификации, приведено на примере твердого раствора состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$, полученного пиролизом ПСК и твердофазным методами. Уточнение изначально проводилось, исходя из предположения, что твердый раствор образует тетрагональную модификацию BIMEVOX: пространственная группа *I4/mmm* (139) $a = 3.9214(2) \text{ \AA}$, $c = 15.5709(4) \text{ \AA}$.

Таблица 2.2.5. Параметры элементарных ячеек образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$, полученных различными методами, по данным уточнения структуры по Ритвелду.

| Метод синтеза | Симметрия, пр.гр. | $a, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |
|---------------|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| твердофазный | тетрагональная, <i>I4/mmm</i> | 3.9184 | 15.530 | 238.44 |
| пиролиз ПСК | тетрагональная, <i>I4/mmm</i> | 3.9227 | 15.518 | 238.78 |

Для всех остальных образцов расчет параметров осуществлялся с помощью программного пакета Celref в соответствующей кристаллографической установке согласно табл. 2.2.4. Метод полнопрофильного анализа является намного более точным, т.к. для его выполнения рентгенограммы снимаются с большой выдержкой в точке, поэтому результаты расчетов различными методами несколько расходятся, однако основная тенденция изменения параметров при допировании различными заместителями понятна.

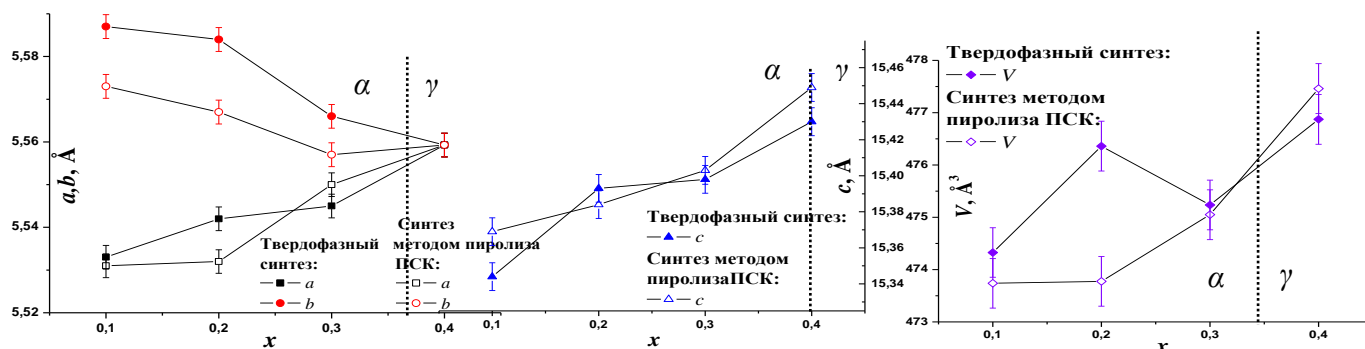


Рис. 2.2.2 Рентгенографические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$, синтезированных различными методами.

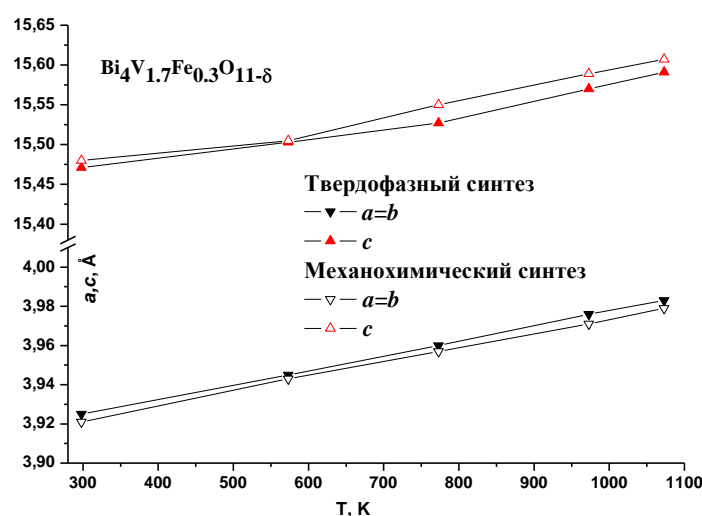


Рис. 2.2.3 Параметры элементарной ячейки образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, синтезированных механохимическим и классическим твердофазным методами.

Таким образом, выявлено, что метод синтеза оказывает незначительное влияние на кристаллографические характеристики твердых растворов. При низкой концентрации допанта твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической сингонии; при высокой концентрации – в тетрагональной. BIFEVOX при $x = 0.55-0.7$ может кристаллизоваться как в тетрагональной, так и в орторомбической (Пр.гр. $Aba2$) модификации.

2.2.2 Физикохимические характеристики сложнооксидных катализаторов. Размер частиц. Морфология поверхности. Удельная поверхность. Нестехиометрия.

2.2.1.1 Система $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0-0,3$; $y=0-0,3$)

Размер частиц полученных сложнооксидных порошков определяли методом лазерного рассеяния света. Полученные катализаторы характеризуются полидисперсным

распределением частиц, имеющим 2 или 3 максимума (рис. 2.2.4, 2.2.5). Это говорит о том, что мелкодисперсные активные частицы образуют более крупные стабильные агрегаты, которые не разрушаются при механическом воздействии и при воздействии ультразвука. Наиболее крупные из указанных агрегатов различимы при помощи оптического микроскопа (рис. 2.2.6).

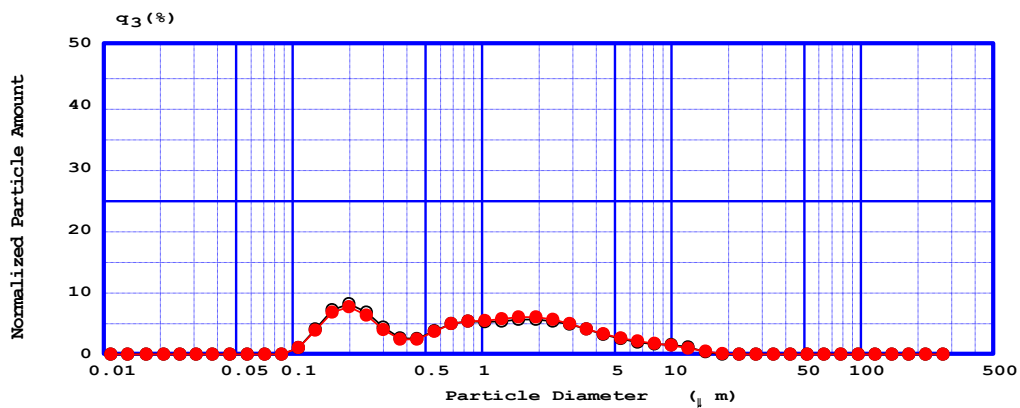


Рис. 2.2.4 Распределение частиц по размерам для катализатора валового состава $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$

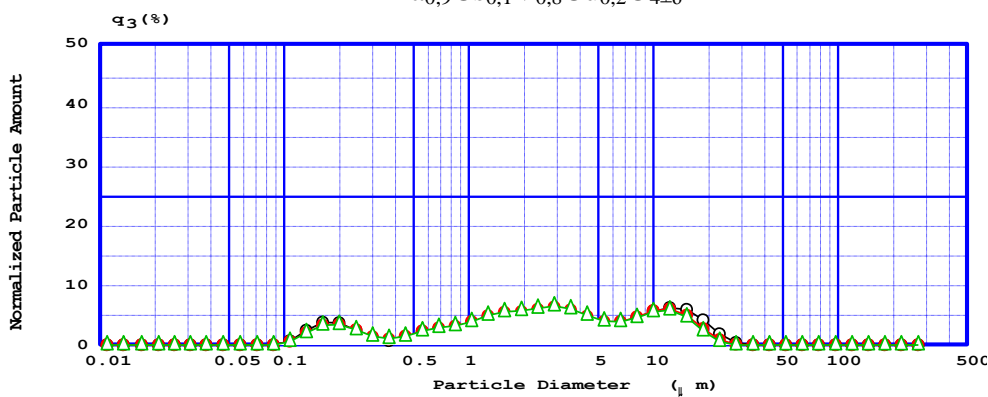


Рис. 2.2.5 Распределение частиц по размерам для катализатора валового состава $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{V}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4\pm\delta}$

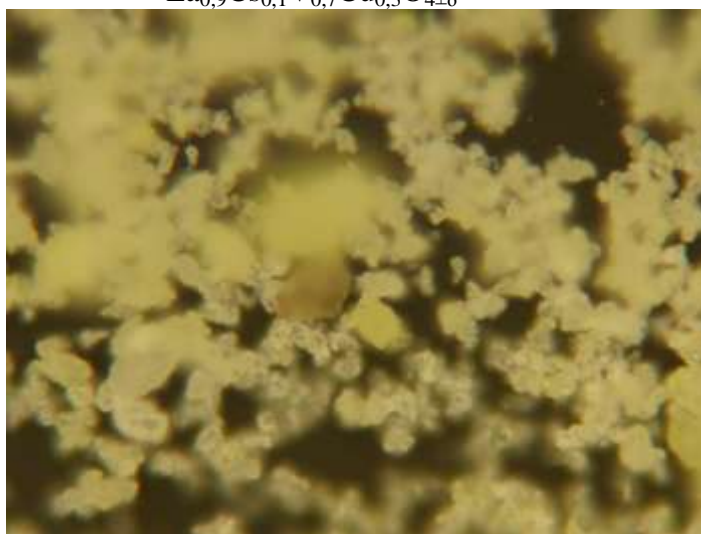


Рис. 2.2.6 Порошок сложнооксидного катализатора валового состава $\text{La}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{VO}_{4\pm\delta}$ (стократное увеличение, проходящий свет)

Удельную поверхность порошкообразных образцов измеряли по сорбции азота методом БЭТ. Катализаторы отличаются по своей удельной поверхности, это может быть связано с тем, что в процессе термообработки в случае образования гетерогенного состава могут возникать легкоплавкие эвтектики, температура плавления которых ниже температуры термообработки, это может приводить к значительному понижению удельной поверхности. Более ранние исследования показали, что удельная поверхность не оказывает заметного влияния на каталитическую активность в реакции окисления сажи, так как эта реакция идет на границе раздела твердое – твердое, а частицы сажи имеют конечные размеры удельной поверхности. Удельная поверхность имеет большее значение для реакций, проходящих на границах раздела твердое – газ, так как при большей удельной поверхности твердого тела достигается более полный контакт с катализаторов реагирующей смеси. Это относится к реакции окисления угарного газа. Низкое значение удельной поверхности катализаторов валового состава $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{VO}_{4\pm\delta}$ связано с режимом термообработки, которые скорректировали позже при синтезе остальных образцов.

Таблица 2.2.6 Характеристики катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$

| Валовый состав катализатора | Фазовый состав (обнаруженные фазы) | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Размер частиц, мкм | | |
|--|---|---|--------------------|-------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 |
| $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 4,08 | 0,179 | 3,215 | 13,614 |
| $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CuVO_3 , CsVO_3 | 6,62 | 0,220 | 1,732 | |
| $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CuVO_3 , CsVO_3 | 5,53 | 0,179 | 3,215 | 13,614 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 2,62 | 0,220 | 3,951 | 16,731 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 , CuVO_3 | 4,10 | 0,220 | 3,215 | 11,078 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{V}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 , CuVO_3 | 5,32 | 0,179 | 3,951 | 13,614 |
| $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 | 2,40 | 0,220 | 3,215 | 16,731 |
| $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 , CuVO_3 | 1,97 | 0,146 | 3,215 | 13,614 |
| $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 , CsVO_3 , CuVO_3 , | 4,14 | 0,146 | 3,951 | 11,078 |
| $\text{LaV}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 9,9 | 0,220 | 3,951 | 25,270 |
| $\text{LaV}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 4,55 | 0,220 | 3,951 | 25,270 |
| $\text{LaV}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 9,83 | 0,220 | 3,215 | |
| $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 1,62 | 0,146 | 3,951 | |
| $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 1,25 | 0,146 | 3,951 | |

| | | | | | |
|--|-------------------|------|-------|-------|--|
| $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{VO}_{4\pm\delta}$ | * LaVO_4 | 0,40 | 0,146 | 3,951 | |
| $\text{LaVO}_{4\pm\delta}$ | LaVO_4 | 4,16 | 0,146 | 3,951 | |

*Твердые растворы на основе LaVO_4

2.2.2.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$

Размер частиц определяли методом лазерного рассеяния света. Полученные катализаторы характеризуются полидисперсным распределением частиц, имеющим 2 или 3 максимума (рис.1.2.7 – 1.2.9). Это говорит о том, что мелкодисперсные активные частицы образуют более крупные стабильные агрегаты, которые не разрушаются при механическом воздействии и при воздействии ультразвука. Наиболее крупные из указанных агрегатов различимы при помощи оптического микроскопа. При синтезе сложнооксидных порошков методом пиролиза ПСК из более разбавленной полимерно-солевой композиции получают сложные оксиды с более узким распределением частиц по размеру и с большей удельной поверхностью (таб. 2.2.7).

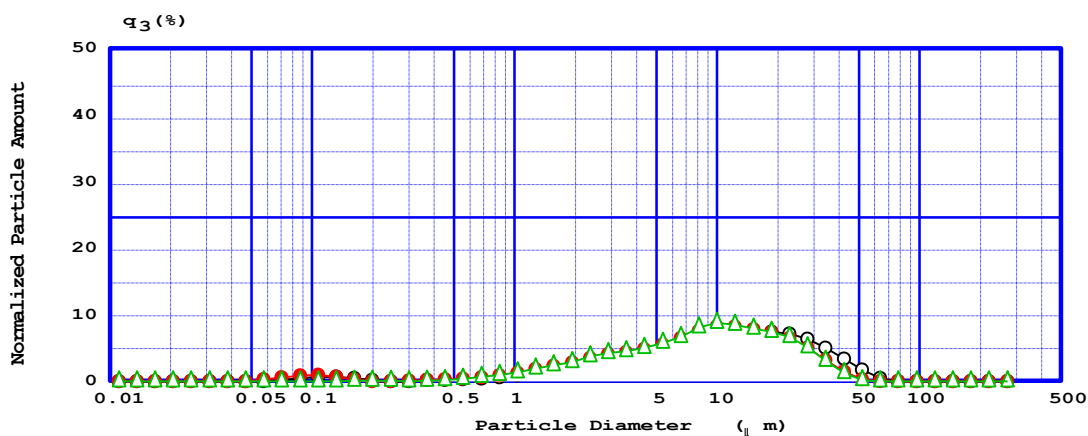


Рис. 2.2.7 Распределение частиц по размерам для катализатора валового состава

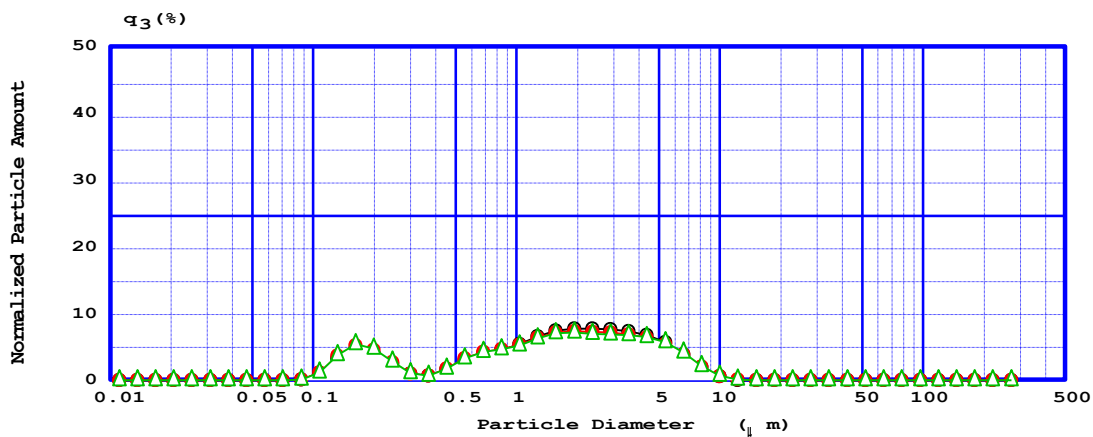


Рис. 2.2.8 Распределение частиц по размерам для катализатора валового состава



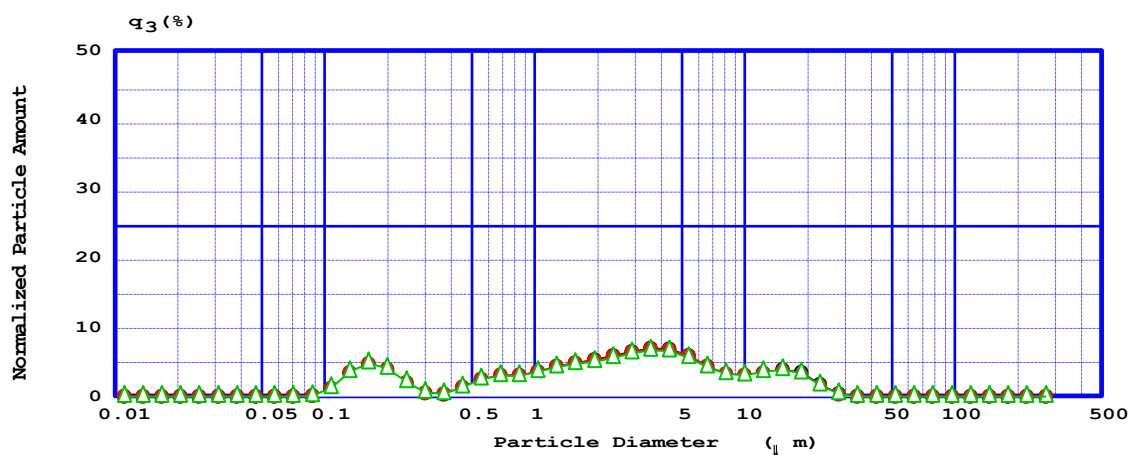


Рис. 2.2.9 Распределение частиц по размерам для катализатора валового состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2\pm\delta}$

Удельную поверхность порошкообразных образцов измеряли по сорбции азота методом БЭТ. Результаты измерения удельной поверхности представлены в таблицах 2.2.7 и 2.2.8.

Термообработку образцов проводили в одну стадию, чтобы получить наибольшую удельную поверхность. При промежуточном перетирании частицы сложного оксида активизируются, что необходимо для ускорения твердофазного взаимодействия при формировании необходимой фазы, а, следовательно, спекание активизированных частиц происходит сильнее, за счет более сильного спекания удельная поверхность и уменьшается. При синтезе методом пиролиза полимерно-солевых композиций формирование аморфизированных сложных оксидов происходит уже во время самого пиролиза, а значит, в процессе синтеза можно опустить ступенчатый отжиг с промежуточным перетиранием.

Таблица 2.2.7 Характеристики полученных катализаторов валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ (серия 1)

| Состав | Параметр решетки $a, \text{\AA} (\pm 0,001)$ | Размер частиц $d, \text{мкм}$ | Удельная поверхность $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|--|---|----------------------------------|--|
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ | 5.405 | 0.179 | 17.8 |
| $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_2$ | 5.411 | 0.146 | 20.3 |
| $\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{O}_2$ | 5.403 | 0.179 | 21.7 |
| $\text{Ce}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{O}_2$ | 5,419 | 0.153 | 34.2 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ | 5,432 | 0.160 | 40.3 |
| $\text{Ce}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{O}_2$ | 5,439 | 0.164 | 27.7 |

Таблица 2.2.8 Характеристики полученных катализаторов валового состава $Ce_{1-x}Me_xO_2$ (серия 2)

| Состав | Параметр решетки $a, \text{\AA} (\pm 0,001)$ | Размер частиц $d, \text{мкм}$ | | | Удельная поверхность $S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|-----------------------|---|----------------------------------|-------|-------|---|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_2$ | 5,410 | 9,992 | | | 0,9 |
| $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_2$ | 5,419 | 18,548 | | | 0,8 |
| $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ | 5,404 | 13,614 | 3,951 | 0,179 | 10,3 |
| $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$ | 5,404 | 4,856 | 1,732 | 0,179 | 16,9 |
| $Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_2$ | 5,406 | 2,129 | 0,179 | | 14,8 |
| $Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$ | 5,402 | 16,731 | 3,951 | 0,179 | 10,4 |
| $Ce_{0,9}Cs_{0,1}O_2$ | 5,410 | 1,409 | 0,034 | | 6,7 |
| $Ce_{0,8}Cs_{0,2}O_2$ | 5,402 | 16,731 | 3,215 | 0,179 | 5,2 |

Кислородную нестехиометрию сложнооксидных образцов состава $Ce_{1-x}Me_xO_{2\pm\delta}$ измеряли методом окислительно-восстановительного титрования с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности согласно методике, описанной выше. Растворение полученных образцов проводили в избытке кислого раствора соли Мора при нагревании в течение 10-15 минут. Растворимость сложных оксидов улучшалась, при увеличении содержания допанта.

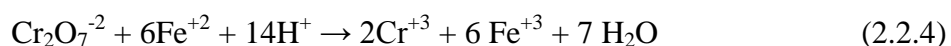
При растворении образцов $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ происходит восстановление имеющегося Me^{4+} ионами двухвалентного железа до Me^{3+} , при этом железо окисляется до трехвалентного состояния, что можно описать следующими химическими реакциями:



Суммарная реакция:



Избыток соли Мора титровали 0,1н раствором бихромата калия, что описывается следующей химической реакцией:



В качестве холостых проб брали подкисленный серной кислотой раствор соли Мора. Так как растворение образцов происходило при нагревании, то были проведены дополнительные опыты по определению устойчивости соли Мора при повышенной температуре, которые показали, что при нагревании даже в течение 60 минут концентрация Fe^{2+} не изменяется.

Результаты титрования представлены на рисунках 2.2.10 – 2.2.13. Характеристики воспроизводимости методики представлены в таблицах 2.2.9 и 2.2.10.

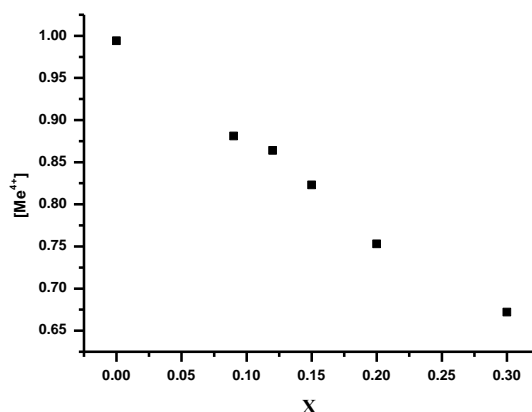


Рис. 2.2.10 Зависимость $[Me^{4+}]$ от состава сложного оксида $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$

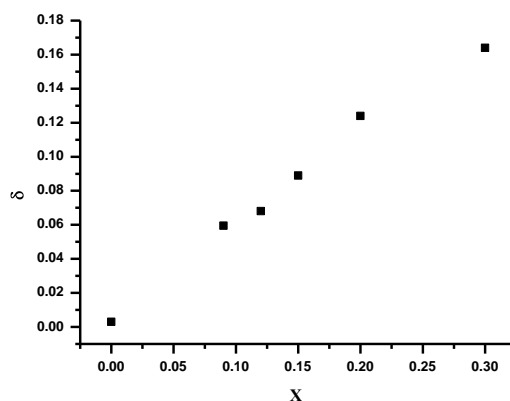


Рис. 2.2.11 Зависимость δ от состава сложного оксида $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$

По результатам титрования видно, что содержание металла в степени окисления 4+ уменьшается (рис. 2.2.10) при введении самария в диоксид церия. Данную закономерность можно объяснить тем, что для самария наиболее характерными являются степени окисления +2 и +3 [18]. Интересно отметить, что при этом содержание Ce^{4+} остается примерно постоянным и составляет в среднем 96-98 % от общего количества церия.

По данным титрования можно отметить, что кислородная нестехиометрия (рис. 2.2.11) увеличивается при введении самария в оксид церия. Можно предположить, что будет увеличиваться ионная проводимость и каталитическая активность в окислительно-восстановительных реакциях допированных оксидов церия по сравнению с недопированным.

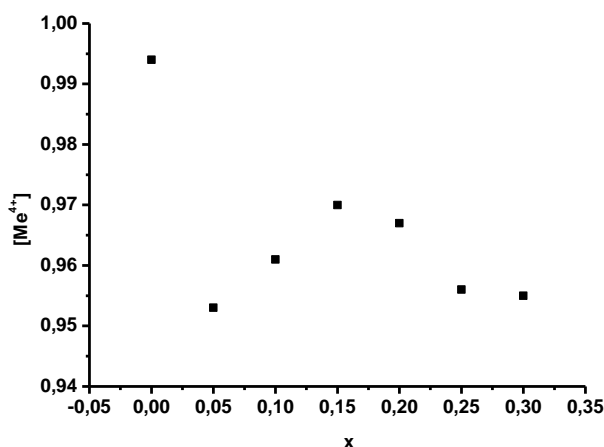


Рис. 2.2.12 Зависимость $[Me^{4+}]$ от состава сложного оксида $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

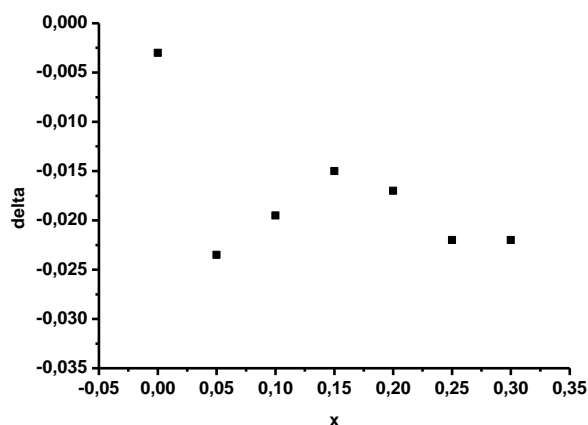


Рис. 2.2.13 Зависимость δ от состава сложного оксида $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

Потенциометрический анализ показал, что сложные оксиды общего состава $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ дефицитны по кислороду, с введением «примеси» в структуру оксида церия увеличивается нестехиометрия. Так как в данной системе и церий, и празеодим обладают переменной валентностью (+3, +4), то данным методом можно определить только сумму концентраций окислителей.

Из приведенных данных видно, что содержание металла в степени окисления +4 в оксиде больше, чем содержится в нем ионов Ce^{4+} , следовательно, часть ионов празеодима находится в степени окисления 4+.

Зависимость нестехиометрии в $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ от количества допанта имеет нелинейный характер. При введении 0,05 мольных долей ионов допанта резко уменьшается содержание металла в степени окисления +4 и возрастает дефицит кислорода в структуре. При дальнейшем увеличении концентрации допанта до 0,15 мольных долей наблюдается увеличение содержания Me^{4+} , а следовательно, уменьшение нестехиометрии.

Далее наблюдается повторное уменьшение содержания Me^{4+} и увеличение дефицита кислорода.

Такая интересная зависимость нестехиометрии от количества допанта связана с тем, что в структуру сложных оксидов $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ входят два элемента с переменной степенью окисления (Ce, Pr). Поэтому без дополнительных исследований сложно разделить вклад, вносимый тем или другим элементом в значение нестехиометрии. Если бы в системе только один элемент изменял свою степень окисления, то зависимость нестехиометрии от состава носила бы монотонный характер (например, в случае допирования оксида церия оксидом самария).

Таким образом, потенциометрические исследования показали, что в полученных соединениях присутствует празеодим как в степени окисления +3, так и в +4, что коррелирует с рассчитанными параметрами элементарной ячейки составов $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$. Как уже было отмечено, при увеличении содержания допанта параметр уменьшается, но незначительно, что вызвано размерными эффектами присутствующих в структуре ионов.

Были рассчитаны следующие характеристики воспроизводимости методики:

средние значения
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i, \quad (2.2.5)$$

относительные стандартные отклонения
$$S_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.2.6)$$

доверительный интервал
$$\delta = \frac{t_{\alpha}^* s}{\sqrt{n}}, \quad (2.2.7)$$

Таблица 2.2.9 Характеристики воспроизводимости результатов титриметрической методики определения кислородной нестехиометрии образцов $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$

| характеристика/состав $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ | 0 | 0,09 | 0,12 | 0,15 | 0,2 | 0,3 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S_r^* | 0,001 | 0,003 | 0,007 | 0,016 | 0,015 | 0,005 |
| δ^{**} | 0,002 | 0,008 | 0,017 | 0,041 | 0,038 | 0,013 |

Таблица 2.2.10 Характеристики воспроизводимости результатов титриметрической методики определения кислородной нестехиометрии образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$.

| характеристика/состав $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ | 0 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S_r^* | 0,001 | 0,006 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,001 | 0,002 |
| δ^{**} | 0,003 | 0,015 | 0,005 | 0,005 | 0,012 | 0,002 | 0,004 |

* – относительное стандартное отклонение

** – доверительный интервал

Таким образом, предложенная методика, позволяющая определить долю Ce^{4+} с относительной погрешностью, не превышающей 3%, может быть использована для анализа сложных оксидов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$.

2.2.2.3 Система BIMEVOX

Из литературных данных известно, что использование различных методик синтеза сложных оксидов через жидкие прекурсоры [19] позволяет получать мелкокристаллические порошки [16, 20]. Керамика, изготовленная из таких порошков, часто обладает улучшенными характеристиками (механическими, прочностными, электропроводящими и др.).

На рис. 2.2.14 в качестве примера представлены микрофотографии образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$, полученных различными способами. Из фотографий видно, что частицы довольно хорошо слипаются, образуют различные по форме и размеру агломераты. Поэтому корректно и точно определить размер частиц по результатам оптической микроскопии не представляется возможным. Однако по приблизительным оценкам понятно, что размер агломератов меняется в зависимости от способа синтеза. Для образца, полученного по твердофазной технологии, заметны достаточно большие агломераты размером порядка 25-50 мкм. Для образца, синтезированного методом пиролиза ПСК, размер агломератов составляет менее 15 мкм.

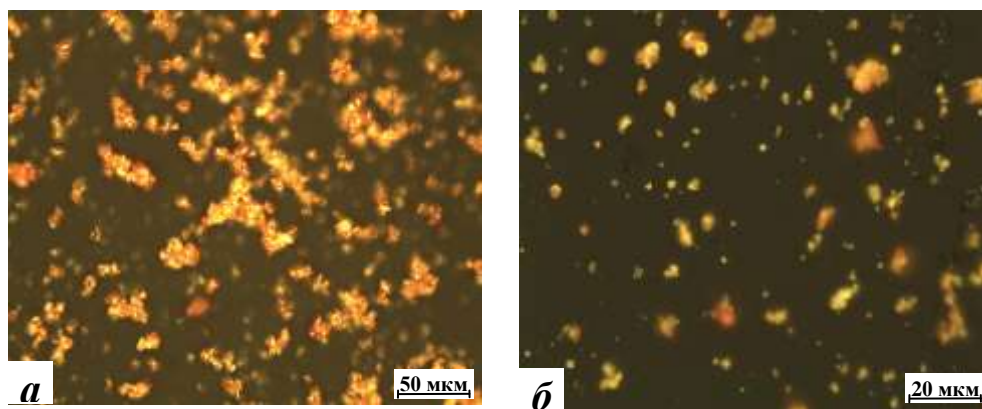


Рис. 2.2.14 Микрофотографии образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$, полученных различными способами: а) – твердофазный синтез, б) – синтез методом ПСК.

Для получения количественных результатов при оценке распределения зерен порошка по размерам использован метод лазерной дифракции. На рис. 2.2.15 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам на примере образцов BIFEVOX.

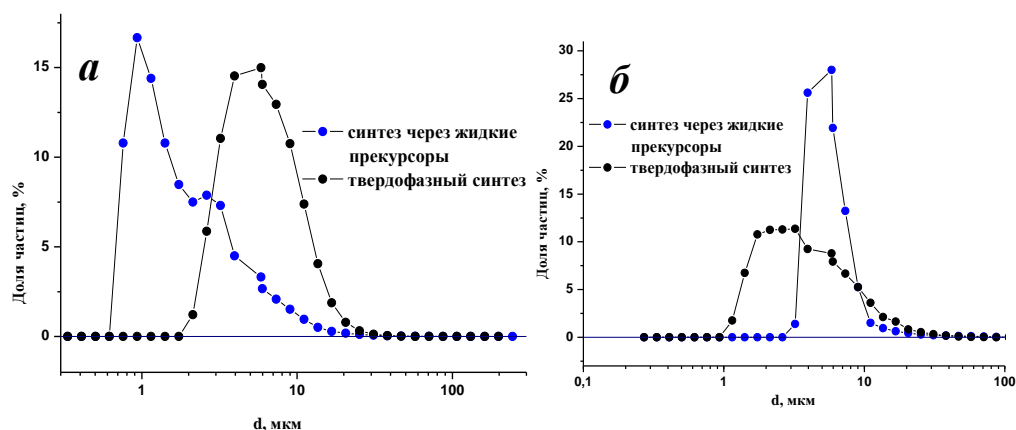


Рис. 2.2.15 Дифференциальные кривые распределения по размерам $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$: а) $x = 0.3$; б) $x = 0.2$.

Средний размер частиц находится в пределах 0.5-15 мкм независимо от состава. Таким образом, при синтезе через жидкие прекурсоры удастся получить порошки с меньшими размерами зерен, чем при твердофазном синтезе. Кроме того, они имеют самое узкое распределение зерен по размерам. При использовании механохимического синтеза получают порошки с зернами в самом широком размерном диапазоне (рис. 2.2.16), но с бóльшей долей мелких частиц размером порядка 1-5 мкм. По всей видимости, решающую роль в укрупнении частиц играет длительность и температура отжигов на высоких температурах.

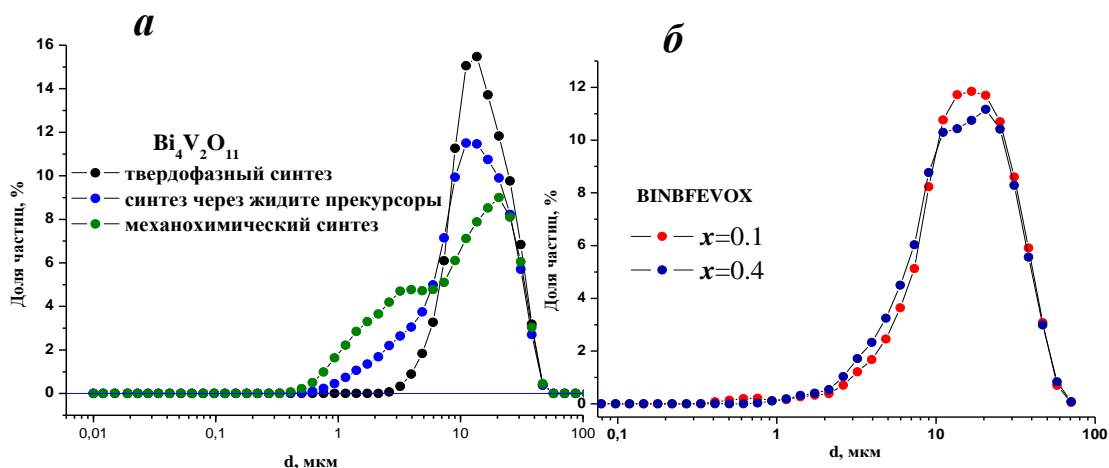


Рис. 2.2.16 Дифференциальные кривые распределения по размерам BIMEVOX: а) влияние метода синтеза ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$); б) влияние состава ($\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$).

Размер зерен порошков твердых растворов BIMEVOX независимо от состава находится в пределах 2-20 мкм, частицы порошков хорошо агломерируют между собой. При этом для образцов, синтезированных методом пиролиза полимерно-солевых композиций, характерно более узкое распределение зерен по размеру, при уменьшении продолжительности и температуры синтеза максимум распределения смещается в область меньших размеров. Наибольшая удельная поверхность характерна для образцов, полученных механохимическим способом за счет значительной доли мелких частиц (0.7-3 мкм).

Таким образом, по совокупности данных, полученных комплексом физико-химических методов об областях существования структурных модификаций, о структурной устойчивости и размерных характеристиках, наиболее перспективными из исследуемых твердых растворов признаны серии BIFEVOX. Оптимальные условия получения данных твердых растворов в γ -модификации: $x=0,2-0,5$, метод синтеза – пиролиз ПСК.

2.2.2.4 Система $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$

Проводили изучение кислородной нестехиометрии образцов $\text{LaMnO}_{3\pm y}$, синтезированных методом пиролиза полимерно-солевой композиции, содержащей ПВС и нитраты лантана и марганца, согласно методике, описанной выше. Образцы выдерживали несколько суток при 900°C на воздухе для установления равновесия по кислороду с окружающей средой и закаливали. При растворении образцов $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ происходило восстановление имеющегося Mn^{3+} и Mn^{4+} ионами двухвалентного железа до Mn^{2+} , при этом железо окислялось до трехвалентного состояния, а его избыток титровался бихроматом калия. При расчете по данным титрования учитывали наличие одно- и

двухэлектронных переходов в зависимости от степени окисления марганца. Результаты расчета показали эффективную степень окисления марганца +3.28 (таблица 2.2.11), что соответствует наличию Mn^{4+} в количестве 28 % Mn от его общего содержания. Значение коэффициента y , рассчитанное исходя из принципа сохранения электронейтральности, составило +0.14. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами, полученными для образцов $LaMnO_{3\pm y}$ в работах [21, 22].

Так же была изучена и кислородная нестехиометрия образцов $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_{3\pm y}$ и $La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_{3\pm y}$. Последний содержал помимо фазы перовскита лишь следовые количества металлического серебра, которые существенно не влияли на проведение анализа. В ходе растворения образцов общего состава в присутствии серной кислоты и соли Мора происходит, как и предыдущих двух случаях, восстановление имеющегося Mn^{3+} и Mn^{4+} ионами двухвалентного железа до Mn^{2+} , при этом железо окисляется до трехвалентного состояния. В принципе нельзя исключить восстановление серебра, имеющегося в структуре перовскита до металлического состояния, указанная реакция может интенсифицироваться под воздействием света, в частности солнечного освещения, как и другие аналогичные реакции восстановления соединений серебра [18, 23]. При этом также могут расходоваться ионы Fe^{2+} . При осуществлении полного восстановления Ag^+ можно было бы учесть его содержание в образце и вычислить количество Mn^{4+} в пробе. Однако в условиях эксперимента нельзя гарантировать количественное осуществление восстановления всего серебра. Кроме того, мы предположили возможность существования серебра в степени окисления выше +1, тогда для него должен протекать многоэлектронный процесс восстановления, и при титриметрическом определении мы получим данные лишь о сумме всех ионов-окислителей в пробе. По-видимому, частичным восстановлением серебра объясняется плохая воспроизводимость результатов в предпринятых ранее в ЦЗЛ Уральского электромеханического завода попытках провести титриметрический анализ образцов серебрясодержащих перовскитов.

Для решения возникших проблем были предприняты следующие меры. Дальнейшие опыты, связанные с анализом серебрясодержащих объектов, проводили в условиях, исключающих восстановление Ag^+ . Обеспечить это можно, в частности, избегая воздействия яркого света на растворы при растворении проб и их титровании. При проведении таких опытов не возникал осадок металлического серебра. Были также проведены дополнительные эксперименты. Полученные образцы AgO подвергали растворению в растворе соли Мора с добавкой серной кислоты аналогично растворению проб перовскитов. При растворении проб отмечено выделение кислорода, что связано с процессом разложения оксида серебра с зарядом выше +1 [23]. Расходования ионов Fe^{2+}

при потенциометрических определениях на многоэлектронные переходы серебра не обнаружено, т.е. практически все имеющееся серебро в степени окисления более +1 восстанавливалось до Ag^+ за счет выделения газообразного кислорода. Можно полагать таким образом, что и при анализе перовскитных образцов будет происходить аналогичное явление. При внимательном наблюдении за растворением таких образцов, отмечено, что оно также сопровождается выделением некоторого количества кислорода. Учитывая эти обстоятельства, констатируем, что в данной работе удалось провести селективный анализ, при котором полученные данные потенциометрического титрования относились к валентному состоянию марганца.

В образцах $\text{La}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ содержание Mn^{4+} составило 33% - 23% для разных режимов термообработки (табл. 2.2.11), коэффициент y составил от 0,067 до 0,015 соответственно. Полученные данные согласуются с данными работ [24], где для одновалентных заместителей лантана в перовскитах даны соответствующие значения: от 3,24 до 3,45. Кроме того, проведен анализ образцов состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$, которые были выдержаны на воздухе при 600°C в течение 8 часов, после чего охлаждены вместе с печью. В таких образцах наблюдали закономерное увеличение содержания Mn^{4+} $y = -0.126$.

Полученные результаты позволили внести определенный вклад в понимание природы серебросодержащих перовскитных фаз – твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$. Отметим, что планируемые далее исследования с использованием высокотемпературных методик полного восстановления образцов и кислородного кулонометрического титрования, а также измерения электрофизических свойств, позволят получить еще более полную картину.

Табл. 2.2.11 Результаты титриметрического исследования.

| Состав | $[\text{Mn}^{+4}]$ | y | Режим термообработки |
|---|--------------------|--------|---|
| $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ | 0,28 | 0,14 | 900°C , 168 часов, закалка на воздухе |
| | 0,33 | 0,165 | 900°C , 12 часов, закалка на воздухе |
| | 0,33 | 0,165 | 900°C , 12 часов, закалка на воздухе |
| $\text{La}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ | 0,334 | 0,067* | 900°C , 12 часов, закалка на воздухе |
| | 0,314 | 0,057* | 900°C , 12 часов, закалка на воздухе |

| | | | |
|--|-------|---------|---|
| | 0,23 | 0,015* | 900 ⁰ С, 168 часов, закалка на воздухе |
| | 0,26 | 0,03 | 900 ⁰ С, 168 часов, закалка на воздухе |
| | 0,27 | 0,035* | 900 ⁰ С, 168 часов, закалка на воздухе |
| La _{0,75} Ag _{0,25} MnO _{3±y} | 0,249 | -0,126* | 600 ⁰ С, 8 часов, охлаждение с печью |
| | 0,249 | -0,126* | 600 ⁰ С, 8 часов, охлаждение с печью |
| | 0,249 | -0,126* | 600 ⁰ С, 8 часов, охлаждение с печью |

* расчет коэффициента у проводили, исходя из условия содержания серебра в степени окисления +1.

2.2.3 Каталитическая активность в реакции окисления сажи

2.2.3.1 Система La_{1-x}Cs_xV_{1-y}Cu_yO_{4±δ}

Образцы состава La_{1-x}Cs_xV_{1-y}Cu_yO_{4±δ} (x=0 – 0,3; y=0 – 0,3), как указано выше, синтезированы методом пиролиза ПСК. Изучение каталитической активности проводили термогравиметрическим методом, измерения проводили на воздухе в открытом реакторе в изотермическом режиме.

В качестве образцов использовали сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Навеску сажи предварительно смешивали с 4-кратным количеством катализатора.

На рисунках 2.2.17 – 2.2.20 представлены зависимости степени конверсии сажи в зависимости от состава катализатора. При увеличении температуры, каталитическая активность катализаторов увеличивалась (рис. 2.2.21).

Введение в ванадат лантана по отдельности, как ионов цезия, так и ионов меди, приводит к увеличению каталитической активности в реакции окисления сажи (рис. 2.2.17 и 2.2.18). В обоих случаях наибольшей каталитической активностью обладали составы, с содержанием допанта равного 0,2.

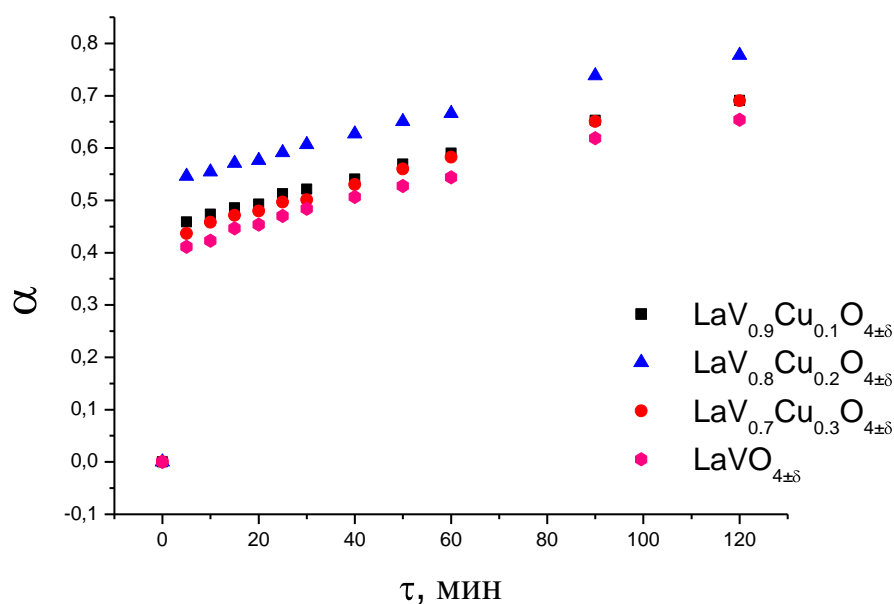


Рис. 2.2.17 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{LaV}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ (400°C)

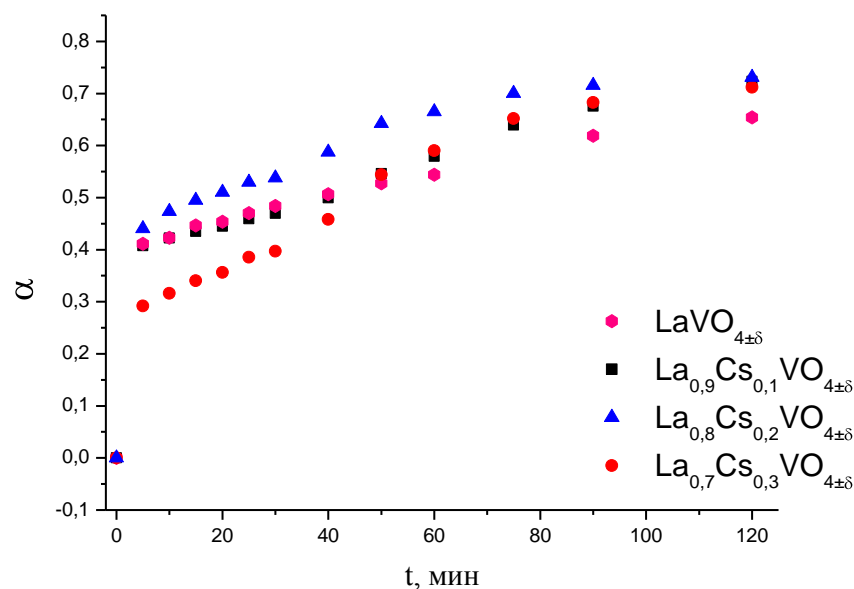


Рис. 2.2.18 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y\pm\delta}$ (400°C)

При совместном допировании ванадата лантана медью и цезием наблюдается скачок каталитической активности, при введении второго допирующего иона (рис. 2.2.19 – 2.2.20). Причем при постоянном количестве цезия (рис. 2.2.19), наличие меди приводит к увеличению каталитической активности, но ее количество не оказывает сильного влияния. Если на начальных этапах эксперимента несколько большей активностью и обладал катализатор, содержащий наибольшее количество меди, то максимальная степень

превращения оказалась одинаковой для всех составов, содержащих одновременно и цезий и медь.

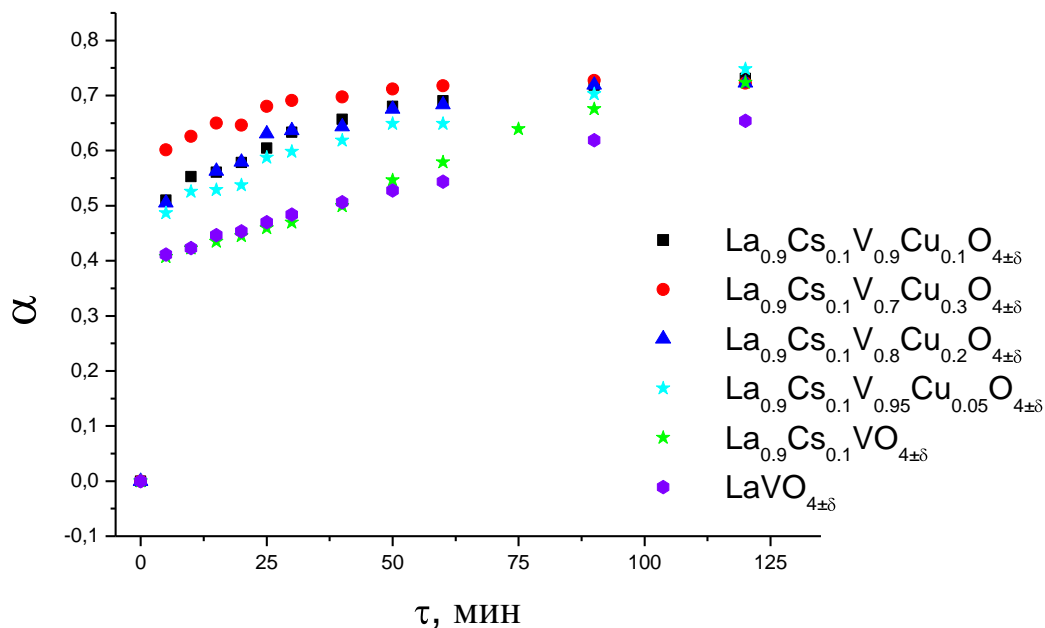


Рис. 2.2.19 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-y\pm\delta}$ (400°C)

При постоянном количестве меди (рис. 1.2.20) добавление ионов цезия приводит к увеличению каталитической активности. Каталитическая активность так же зависит и от количества вводимого цезия. Наибольшей каталитической активностью при температуре 400°C обладает катализатор с валовым составом $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4-y\pm\delta}$.

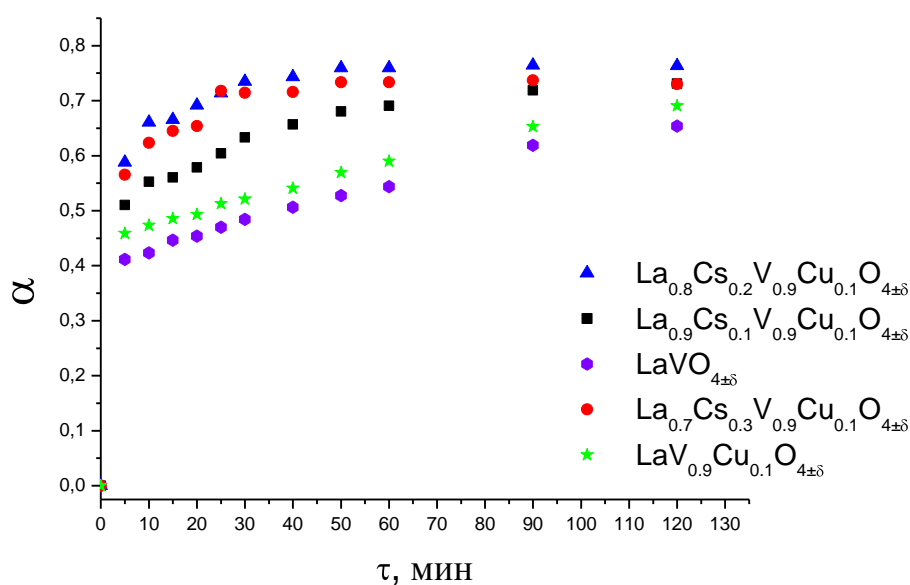


Рис. 2.2.20 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$ (400°C)

Увеличение каталитической активности при одновременном допировании и цезием и медью, может быть связано с тем, что одновременно появляется два типа каталитических центров. Ионы меди – ион, меняющий степень окисления, является источником электрона, ионы цезия – являются центром при образовании неустойчивых карбонатных комплексов [25]. Данные комплексы, по-видимому, не оказывают негативного влияния друг на друга, а наоборот возникает кумулятивный (синергетический) эффект.

Разное влияние ионов цезия и меди при постоянном количестве другого допанта может быть связано с образующимися примесями. При увеличении количества цезия, при постоянном количестве меди, образуется ванадат цезия и его количество увеличивается, а как было показано ранее, ванадат цезия является промотором твердых растворов на основе ванадата лантана в реакции окисления сажи [25, 26]. При увеличении количества меди при постоянном количестве цезия, образуются другие примесные фазы, например ванадат меди, которые, по-видимому, промотирующего эффекта не оказывают. Данное взаимное влияние допантов может быть связано и с большей активностью каталитических центров, образуемых ионами цезия, что и приводит к большему влиянию его количества на каталитическую активность.

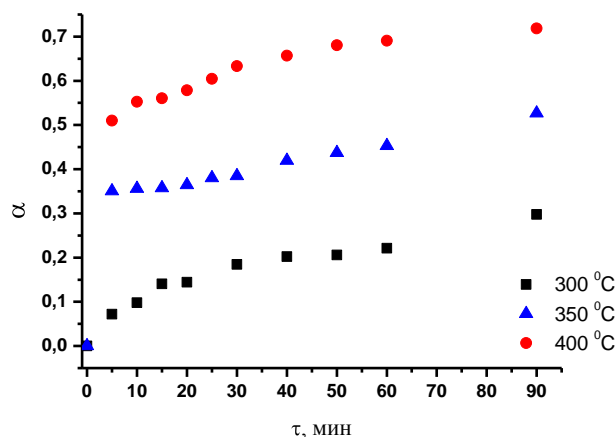


Рис. 2.2.21 Степень конверсии сажи для валового состава катализатора $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ при разных температурах

Формально-кинетический анализ

Для обсчета реакций окисления различных частиц возможно формальное применение кинетических уравнений, выведенных для твердофазного синтеза [27, 28]. Для обработки данных термогравиметрического анализа использовали уравнения, представленные в таблице 2.2.12. При формально-кинетическом анализе использовали

метод приведенного времени для определения лимитирующей стадии и метод линеаризации для расчета эффективных констант скорости.

На рисунке 2.2.21 представлен пример обработки экспериментальных данных по методу линеаризации процесса окисления сажи по модельным уравнениям для катализатора $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ при 400°C .

Таблица 2.2.12 Уравнения, использованные для формально-кинетического анализа процессов окисления сажи

| Уравнение | Аналитическое выражение | Условия реализации (лимитирующая стадия) |
|-----------------------------|--|--|
| Яндера | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = K\tau$ | Диффузия |
| Анти-Яндера | $[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2 = K\tau$ | Диффузия |
| Гинстлинга-Броунштейна | $[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}] = K\tau$ | Диффузия |
| Анти-Гинстлинга-Броунштейна | $[1+2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}] = K\tau$ | Диффузия |
| Сжимающейся сферы | $[1-(1-\alpha)^{1/3}] = K\tau$ | Химическое взаимодействие |
| Сжимающегося цилиндра | $[1-(1-\alpha)^{1/2}] = K\tau$ | Химическое взаимодействие |
| Ерофеева-Авраами | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = K\tau^*$ | Зародышеобразование |
| Ерофеева-Авраами | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = K\tau^{**}$ | Химическое взаимодействие |

В уравнениях обозначено:

α – степень превращения; τ – время; K –соответствующая константа скорости.

* - сферическая модель, ** - цилиндрическая модель зародышей.

Формально-кинетический анализ показал, что процесс каталитического окисления сажи в первые моменты времени (до 30 – 40 минут) удовлетворительно описывается уравнением сжимающегося цилиндра и лимитируется химическим взаимодействием, то есть скоростью процесса окисления сажи на поверхности катализатора. В дальнейшем, то есть при более продолжительном времени эксперимента, процесс каталитического окисления сажи начинает подчиняться уравнению Гинстлинга-Броунштейна. Это может быть связано, в частности с тем, что в процессе окисления на поверхности частицы сажи происходит накопление неорганических примесей, которые и создают диффузионные затруднения. При увеличении температуры, при которой проводилась гравиметрия, уменьшался период времени, лимитирующийся химическим взаимодействием.

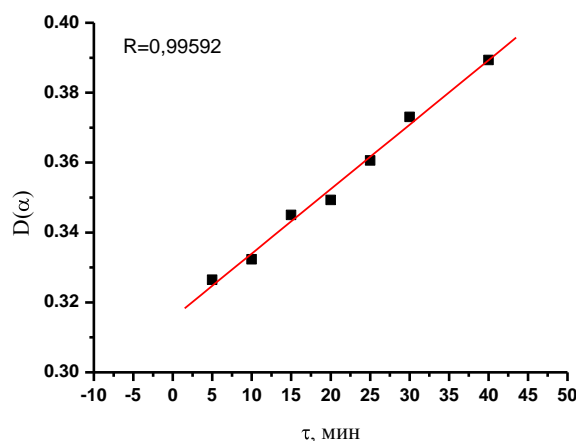


Рис. 2.2.21 Пример обработки экспериментальных данных процесса окисления сажи для катализатора валового состава $\text{LaV}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ по методу линеаризации (уравнение сжимающегося цилиндра, 400°C)

Так же были рассчитаны энергии активации процесса окисления сажи для разных составов катализатора, на рисунках 2.2.22 – 2.2.25 представлена зависимость энергии активации процесса каталитического окисления сажи в зависимости от валового состава катализатора.

При допировании медью или цезием по отдельности энергия активации сначала уменьшается, по сравнению с недопированным ванадатом лантана, а затем монотонно увеличивается с увеличением количества допанта.

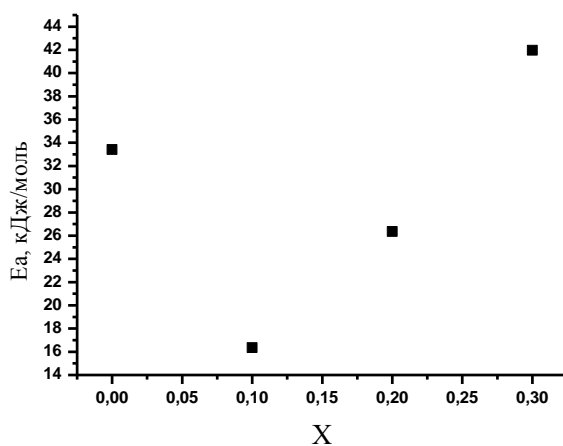


Рис. 2.2.22 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$

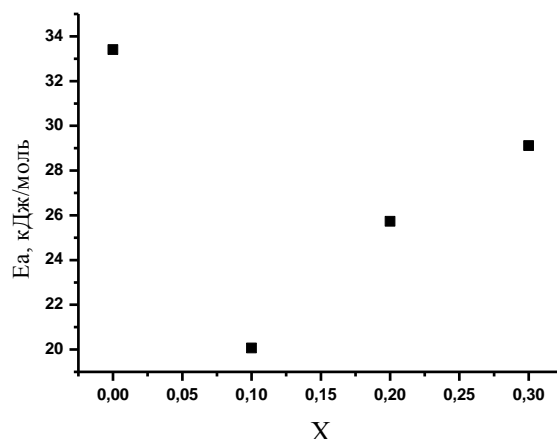


Рис. 2.2.23 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{LaV}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$

При совместном допировании ванадата лантана цезием и медью зависимость энергии активации от валового состава катализатора имеет более сложный вид.

При постоянном количестве цезия, введение меди приводит к резкому увеличению энергии активации, затем она немонотонно уменьшается. Минимальным значением энергии активации равным $43,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ обладает катализатор с валовым составом $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$.

При постоянном количестве меди, введение цезия так же приводит к резкому увеличению энергии активации, которая при дальнейшем допировании уменьшается монотонно, не достигая значения энергии активации для состава, не содержащего цезий. Минимальным значением энергии активации равным $38,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ обладает катализатор с валовым составом $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$.

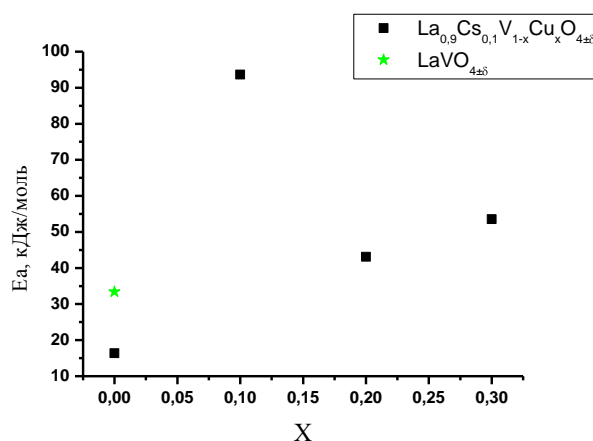


Рис. 2.2.24 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$

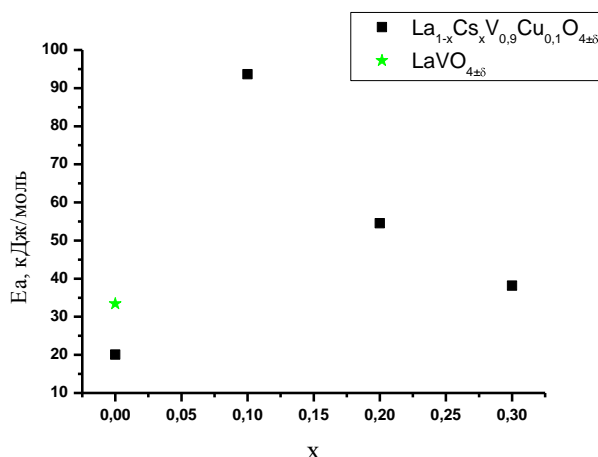


Рис. 2.2.25 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$

Каталитическая активность катализатора [25, 26] зависит не только от энергии активации образующихся неустойчивых карбонатных комплексов, но так же и от их количества. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса определяется в основном количеством активных центров. Уравнение Аррениуса имеет следующий вид:

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.2.8)$$

Где A_0 – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К), T – температура, К, k – константа скорости реакции, E_a – энергия активации Дж/моль.

Поэтому увеличение энергии активации не обязательно будет приводить к ухудшению каталитических свойств катализатора, что мы и наблюдаем.

При добавлении второго допанта в ванадат лантана одновременно на каталитическую активность влияют два фактора – увеличение числа активных центров (ионов цезия) и увеличение энергии активации. По-видимому, в нашем случае вклад, вносимый увеличением количества активных центров в каталитическую активность больше, что и приводит к увеличению каталитической активности для катализаторов различного валового состава от допированных одним элементом $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{VO}_{4\pm\delta}$ ($E_a=16,4$ кДж*моль⁻¹) и $\text{LaV}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$ ($E_a=20,1$ кДж*моль⁻¹) к совместно допированным $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$ ($E_a=93,7$ кДж*моль⁻¹).

2.2.3.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$

Образцы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0.05 - 0.3$; $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$), как указано выше, синтезированы методом пиролиза ПСК. Изучение каталитической активности проводили

термогравиметрическим методом, измерения проводили на воздухе в открытом реакторе в изотермическом режиме.

В качестве образцов использовали сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Навеску сажи предварительно смешивали с 4-кратным количеством катализатора серии 2.

На рисунках 2.2.26 – 2.2.29 представлены зависимости степени конверсии сажи в зависимости от валового состава катализатора при введении в диоксида церия допанты разные по своей природе. При увеличении температуры, каталитическая активность катализаторов увеличивалась.

Так как энергия активации процесса окисления сажи для разных составов катализатора различна, то при разных температурах положение кривых на зависимостях степени конверсии сажи в зависимости от времени может изменяться. Наиболее наглядно зависимость каталитической активности от состава можно проанализировать в области средних температур (в данном случае 400°C).

Наибольшей каталитической активностью обладают катализаторы валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,1; 0,2$), что может быть связано с тем, что они обладают наибольшей нестехиометрией. Для ионов церия наиболее характерными степенями окисления являются +3 и +4. Ионы празеодима и меди, так же как и церия, могут менять свою степень окисления – +4, +3 и +3, +2 соответственно. Ионы самария и цезия имеют одну устойчивую степень окисления, но у цезия, как у щелочного металла, она намного меньше (+1). К тому же ионы щелочных металлов являются очень активными каталитическими центрами при образовании неустойчивых карбонатных комплексов [25, 26]. Каталитическая активность сложнооксидных катализаторов $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,1; 0,2$) слабо зависит от количества введенного цезия, что может быть связано с тем, что при образовании слишком большого количества каталитических центров, они начинают взаимодействовать друг с другом, что и приводит к уменьшению их активности.

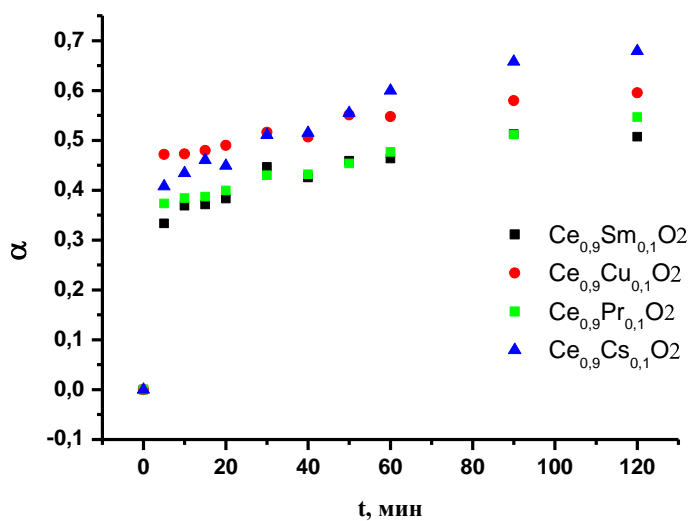


Рис. 2.2.26 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{Ce}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ (Me=Sm, Pr, Cs, Cu; 350⁰C)

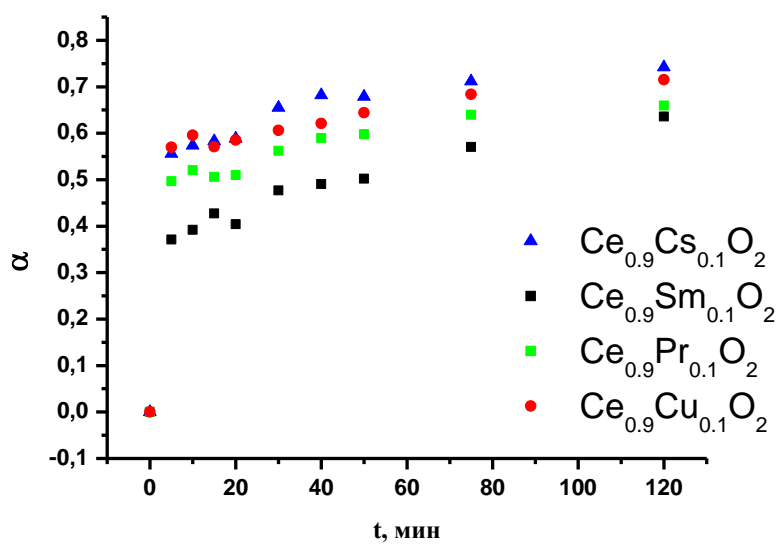


Рис. 2.2.27 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{Ce}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ (Me=Sm, Pr, Cs, Cu; 400⁰C)

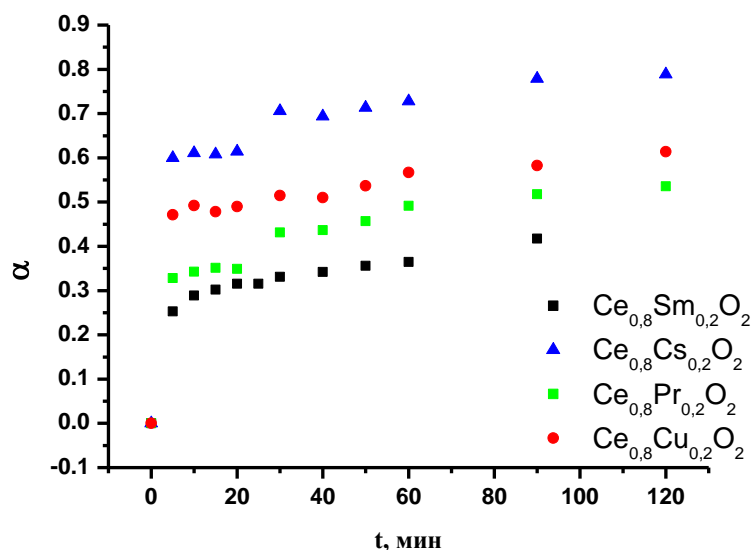


Рис. 2.2.28 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора

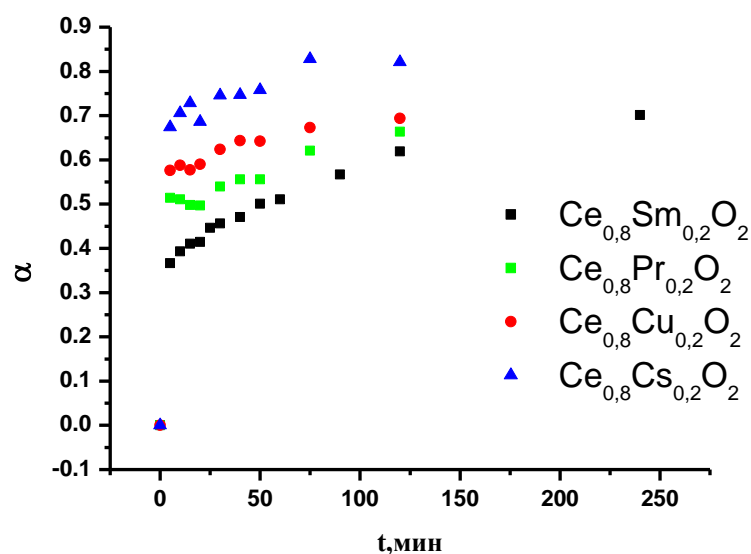
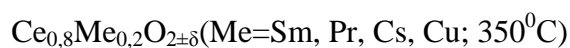
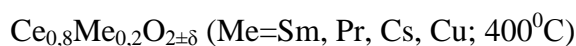


Рис. 2.2.29 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора



На рисунках 2.2.30 – 2.2.31 представлены зависимости степени конверсии сажи для катализаторов валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ в зависимости от количества допанта. Каталитическая активность сложных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ слабо зависит от количества допанта, максимальная степень превращения сажи была одинакова (в пределах погрешности при взвешивании) для всех сложнооксидных образцов.

Для системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ полученную зависимость можно объяснить тем, что данные сложные оксиды имеют примерно одинаковую кислородную нестехиометрию для

разных валовых составов, так как ионы празеодима, как и ионы церия могут иметь степень окисления +4 и +3.

В системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$, по-видимому, образующиеся каталитические центры начинают взаимодействовать друг с другом, поэтому их активность уменьшается, и одновременный вклад количества активных центров и их активности, приводит к тому, что каталитическая активность не меняется при увеличении количества допанта.

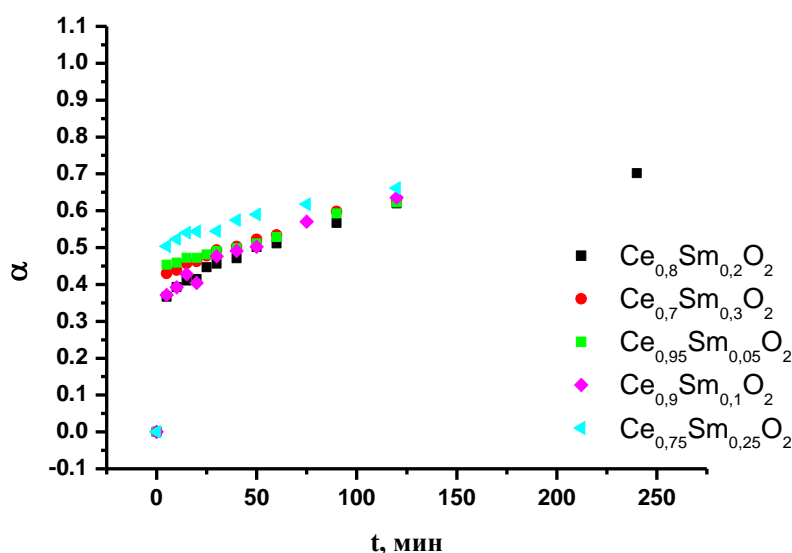


Рис. 2.2.30 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора

$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 400^\circ\text{C}$)

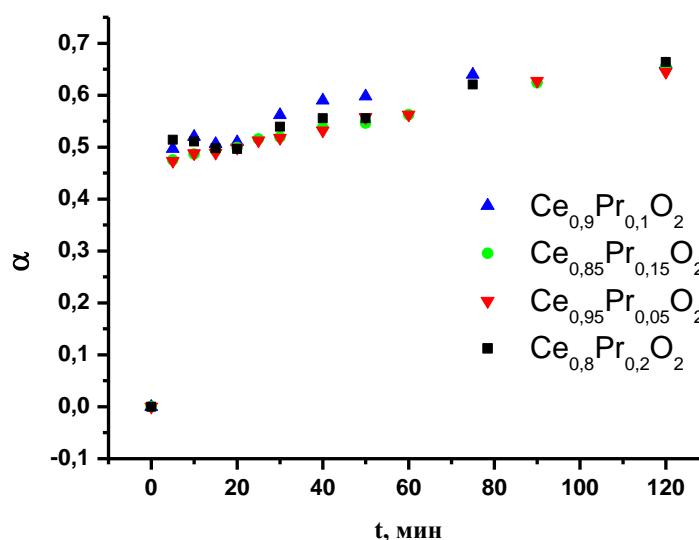


Рис. 2.2.31 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора

$\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 400^\circ\text{C}$)

Каталитическая активность катализаторов на основе оксида церия больше зависит от природы допанта, а не от его количества.

Формально-кинетический анализ

Для обсчета реакций окисления различных частиц возможно формальное применение кинетических уравнений, выведенных для твердофазного синтеза [27, 28]. Для обработки данных термогравиметрического анализа использовали уравнения, представленные в таблице 2.2.12 в разделе 2.2.3.1. При формально-кинетическом анализе использовали метод линеаризации.

На рисунке 2.2.32 представлен пример обработки экспериментальных данных по методу линеаризации процесса окисления сажи по модельным уравнениям для катализатора $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ при 300°C .

Формально-кинетический анализ показал, что процесс каталитического окисления сажи удовлетворительно описывается уравнением Анти-Яндера и лимитируется противодиффузией, то есть скоростью процесса окисления сажи на поверхности катализатора.

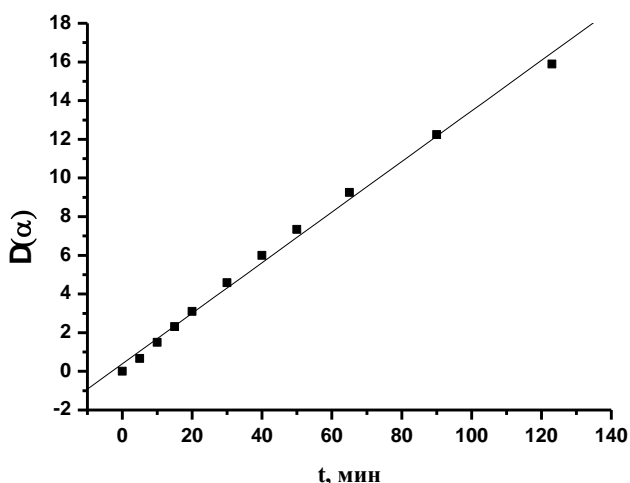


Рис. 2.2.32 Пример обработки экспериментальных данных процесса окисления сажи для катализатора $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ по методу линеаризации (уравнение Анти-Яндера, 300°C)

Были рассчитаны энергии активации процесса окисления сажи для разных составов катализатора, в таблице 2.2.13 представлены значения энергии активации для разных валовых составов катализатора.

Таблица 2.2.13 Параметры каталитической активности катализаторов различного валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ серии 2 в реакции окисления сажи

| Валовый состав катализатора | E_a , Дж*моль ⁻¹ | Предэкспоненциальный множитель ($\ln(A_0)$) | Температура зажигания, °C | Температура максимума ДТГ, °C |
|---|-------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------|
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 89,4 | -10,751 | 490 | 586 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 1011,49 | -121,661 | 461 | 532 |
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 1441,64 | -173,399 | 459 | 530 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 2095,05 | -251,991 | 608 | 657 |
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 1441,64 | -173,399 | 423 | 473 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 89,4 | -10,751 | 421 | 520 |
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 1377,8 | -165,717 | 356 | 394 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 1377,8 | -165,717 | 323 | 379 |

Температуру зажигания катализаторов определяли в политермическом режиме методами ДСК и ТГ (ДТГ), следуя методике, описанной выше.

Наименьшей температурой зажигания обладают катализаторы валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$, что согласуется с кат. актрезультатами, полученными методом гравиметрии в изотермическом режиме.

На рисунках 2.2.33, 2.2.34 представлена зависимость энергии активации процесса каталитического окисления сажи в зависимости от валового состава катализатора.

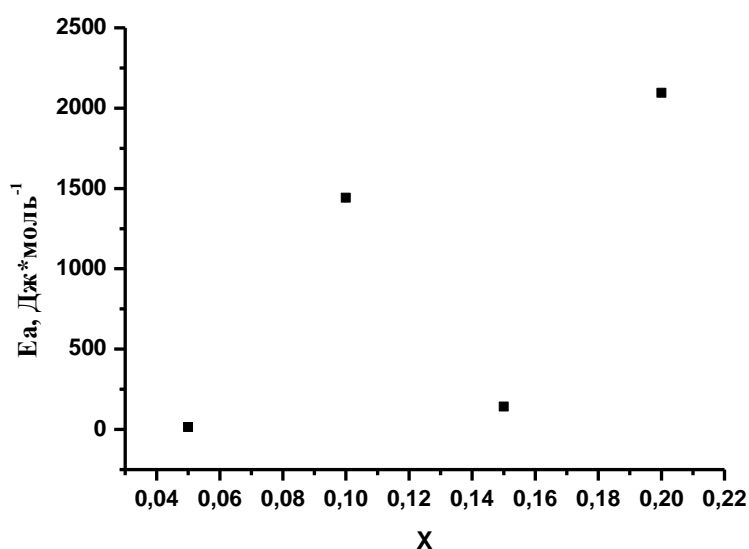


Рис. 2.2.33 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$

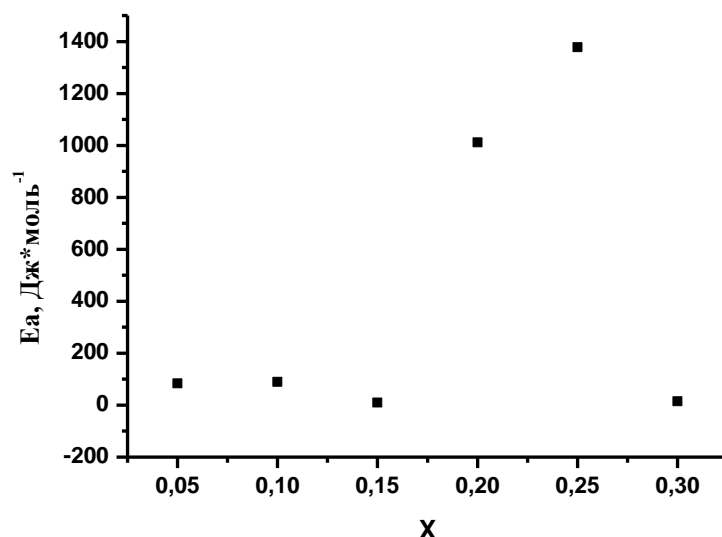


Рис. 2.2.34 Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$

Зависимость энергии активации от валового состава имеет довольно сложный вид, что может быть связано со сложными механизмами взаимодействия образующихся каталитических центров при введении допанта, и требует дальнейших исследований.

Сложнооксидные катализаторы валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ в реакции окисления сажи обладают достаточно высокой каталитической активностью, сравнимой с активностью изучаемых ранее катализаторов на основе ванадатов лантана, допированных цезием [29].

2.2.4 Каталитическая активность в реакции окисления угарного газа

2.2.4.1 Системы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$

На рисунке 2.2.35 и 2.2.36 представлена зависимость степени конверсии монооксида углерода в зависимости от температуры для катализаторов разного валового состава.

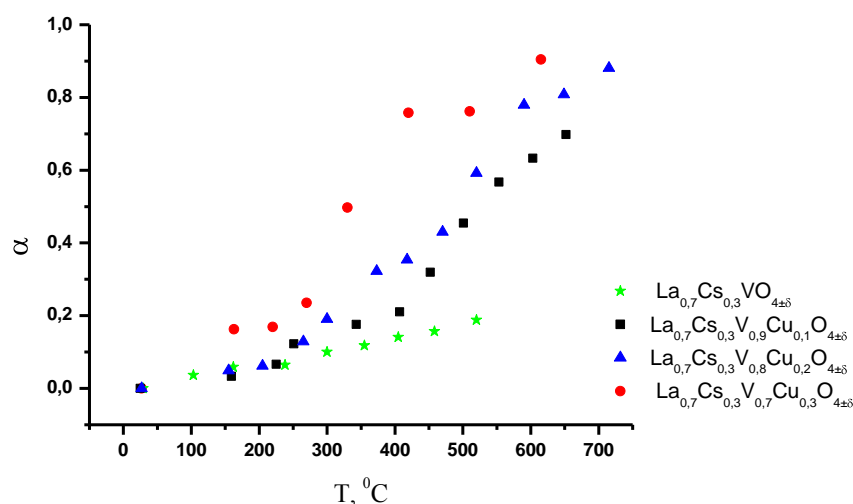


Рис. 2.2.35 Степень конверсии угарного газа для катализаторов валового состава $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ в зависимости от температуры

При введении меди (переходного металла с лабильной степенью окисления) в ванадат лантана, допированный цезием, каталитическая активность в реакции окисления угарного газа увеличивается. При постоянном количестве цезия, каталитическая активность увеличивается с увеличением количества меди. Наибольшей активностью обладает состав, содержащий наибольшее количество меди. При постоянном количестве меди, количество цезия в качестве второго допанта не оказывает влияния на каталитическую активность в отношении окисления монооксида углерода, так как катион цезия не меняет степени окисления.

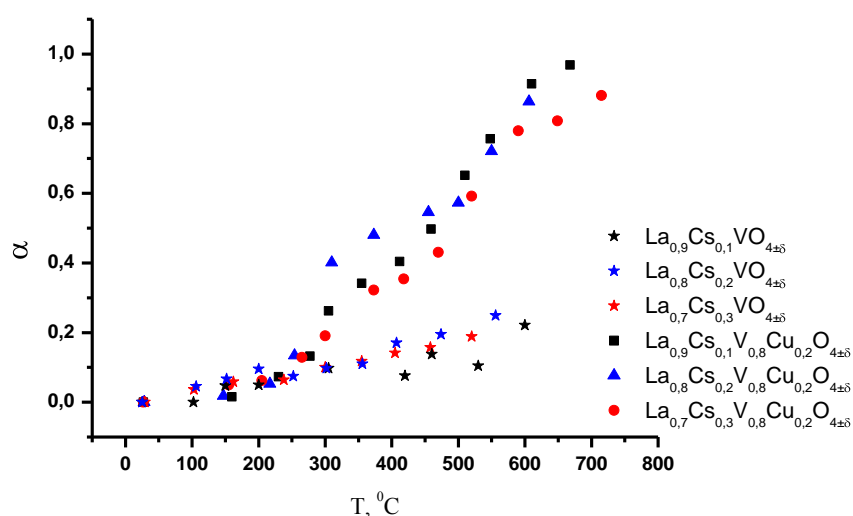


Рис. 2.2.36 Степень конверсии угарного газа для катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ в зависимости от температуры

2.2.4.2 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$

Каталитическая активность полученных катализаторов в реакции окисления угарного была изучена, согласно методике описанной выше.

В таблице 2.2.14 показаны параметры каталитической активности катализаторов серии 1 в реакции окисления угарного газа и значения кислородной нестехиометрии для катализаторов разного валового состава.

На рисунках 2.2.37 – 2.2.39 представлена зависимость степени конверсии монооксида углерода в зависимости от температуры для разного валового состава катализатора первой серии образцов.

Таблица 2.2.14 Параметры каталитической активности катализаторов в реакции окисления угарного газа и значение нестехиометрии для катализаторов (серии 1) различного валового состава

| Состав | Температура зажигания, °C | δ |
|---|---------------------------|----------|
| $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 335 | 0,020 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 349 | 0,015 |
| $\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 311,6 | 0,021 |
| $\text{Ce}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 257 | 0,063 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 359,5 | 0,124 |
| $\text{Ce}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{O}_{2\pm\delta}$ | 213,9 | 0,164 |

При введении празеодима в оксид церия, каталитическая активность изменяется немонотонно, что может быть связано и с немонотонным изменением кислородной нестехиометрии, так как празеодим имеет близкие свойства с церием. Каталитическая активность в реакции окисления угарного газа для сложнооксидных катализаторов $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ так же меняется немонотонно.

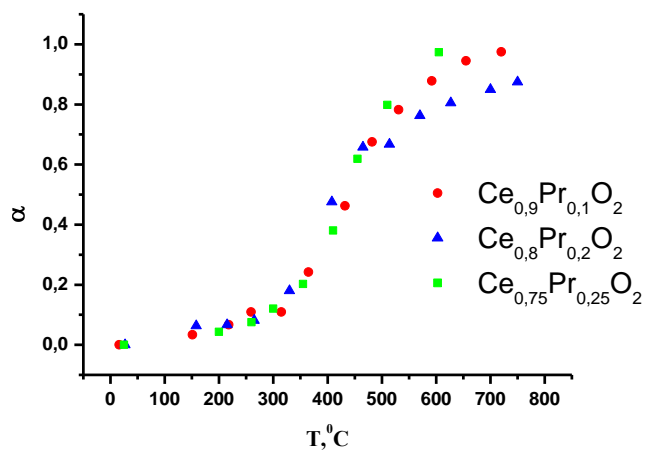


Рис. 2.2.37 Степень конверсии угарного газа для разного валового состава катализатора $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ в зависимости от температуры

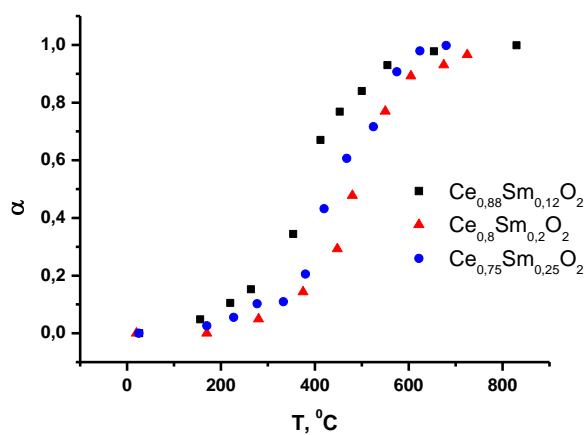


Рис. 2.2.38 Степень конверсии угарного газа для разного валового состава катализатора $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ в зависимости от температуры

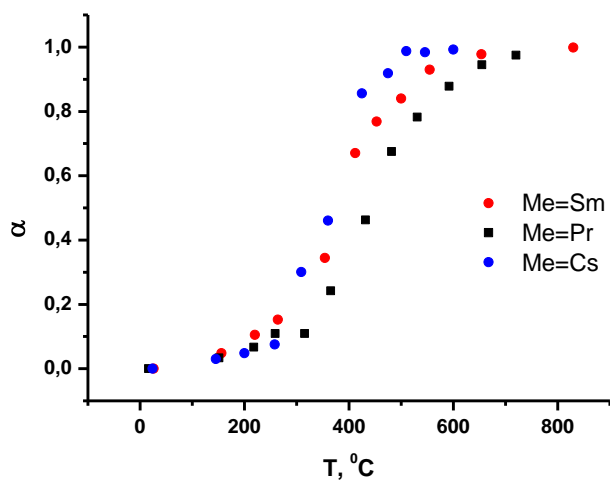


Рис. 2.2.39 Степень конверсии угарного газа для разного валового состава катализатора $\text{Ce}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$ в зависимости от температуры

Наибольшей каталитической активностью в реакции окисления угарного газа, как и в реакции окисления сажи, обладают оксиды церия, допированные цезием.

Для дальнейшего изучения возможности использования в качестве автомобильных катализаторов, а именно устойчивости к изменению среды (окислительная и восстановительная среда, в которой работают автомобильные катализаторы), устойчивости удельной поверхности при искусственном старении, устойчивости каталитических свойств при проведении нескольких циклов окисления сажи (угарного газа) рекомендуются сложнооксидные катализаторы $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2+\delta}$.

2.2.5 Дилатометрические исследования сложных оксидов

2.2.5.1 Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$

Для практического применения сложнооксидных материалов необходимо знать условия получения газоплотной керамики. Таким образом, важной задачей исследования является изучение процессов спекания.

Изучение процессов спекания образцов общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ проводилось методом дилатометрии. Измерения проводились на дилатометре DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, при скорости нагрева 2 градуса в минуту, в интервале температур 25-1300 °C. Полученные температурные зависимости изменения линейных размеров представлены на рисунках 2.2.40 - 2.2.47.

Кривые спекания образцов имеют классический вид. Сначала происходит расширение образца, небольшой пик (около 200 °C) может быть результатом выгорания органической связки. Начиная с температуры 800 °C и выше, наблюдается резкое уменьшение размеров образца, соответствующее интенсивному спеканию материала. Наблюдаемая усадка уже при невысоких температурах может быть связана с наличием наночастиц в исходном порошке.

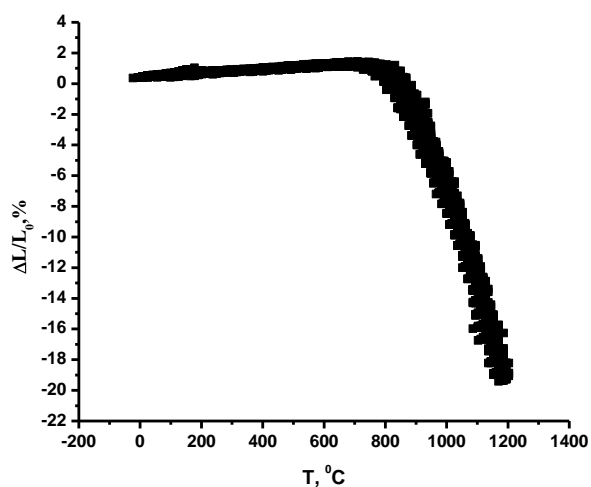


Рис. 2.2.40. Температурная зависимость изменения линейных размеров образца CeO_2 без учета КТР.

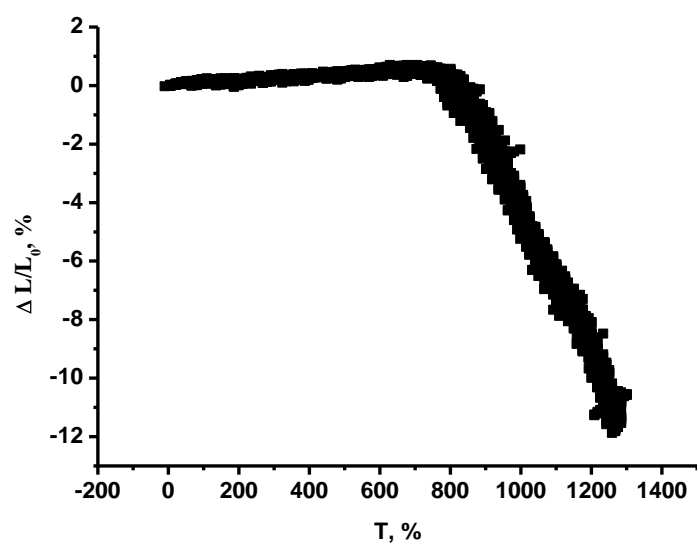


Рис. 2.2.41. Температурная зависимость изменения линейных размеров образца $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, без учета КТР.

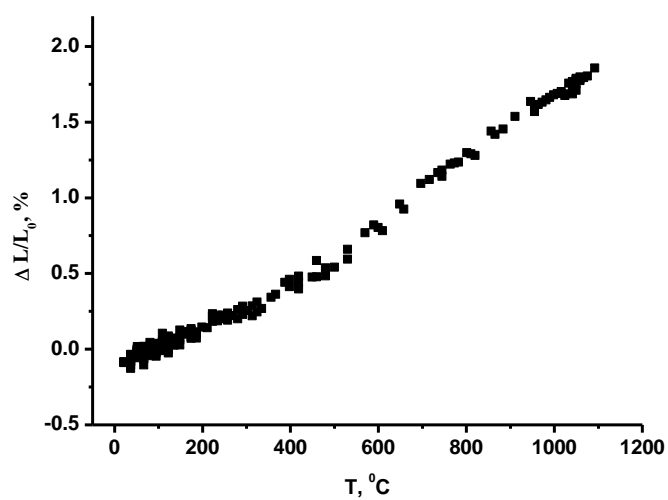


Рис. 2.2.42. Температурная зависимость изменения линейных размеров спеченного образца $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$.

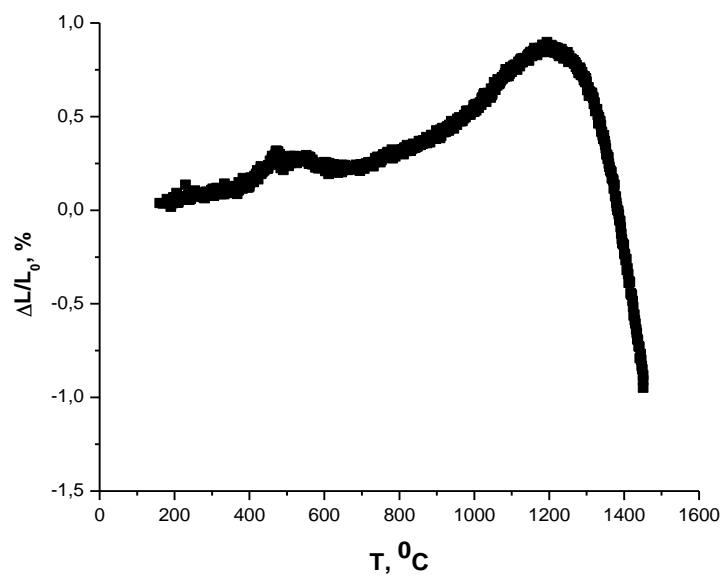


Рис. 2.2.43. Температурная зависимость изменения линейных размеров образца $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ без учета КТР

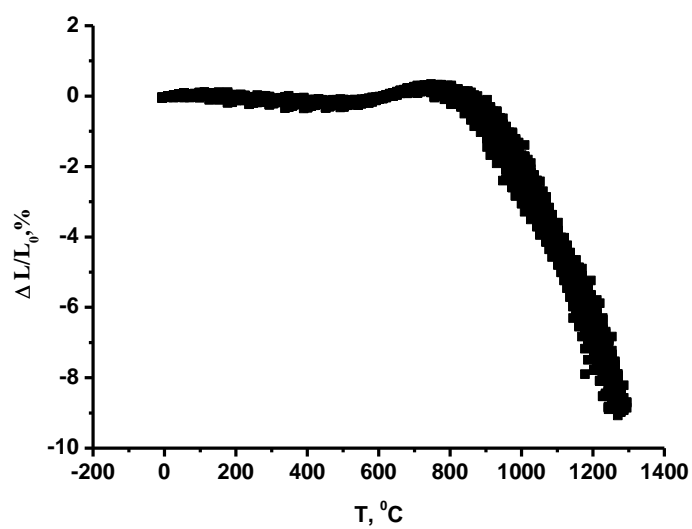


Рис. 2.2.44. Температурная зависимость изменения линейных размеров образца $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ без учета КТР.

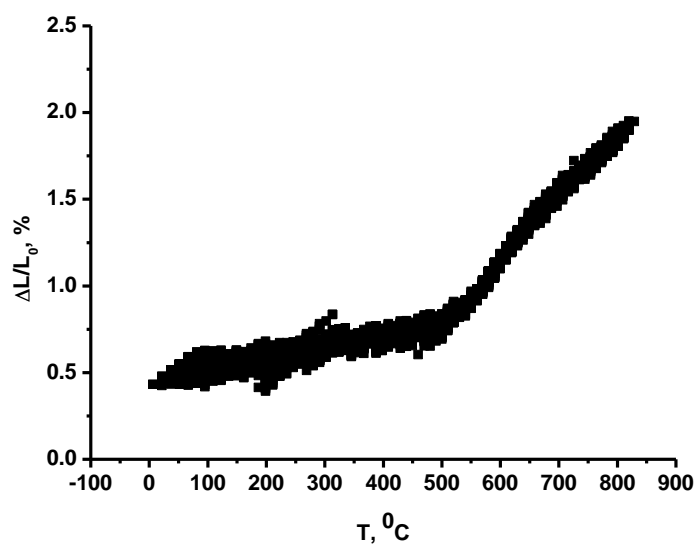


Рис. 2.2.45. Температурная зависимость изменения линейных размеров спеченого образца состава $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$

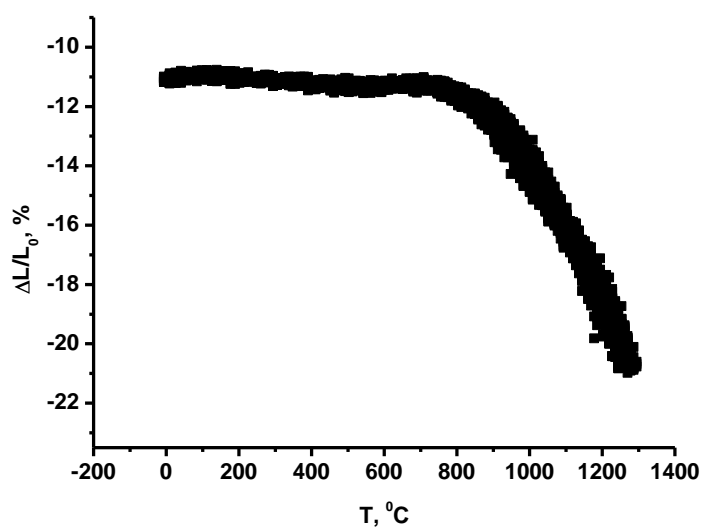


Рис.2.2.46. Температурная зависимость изменения линейных размеров образца $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ с учетом КТР.

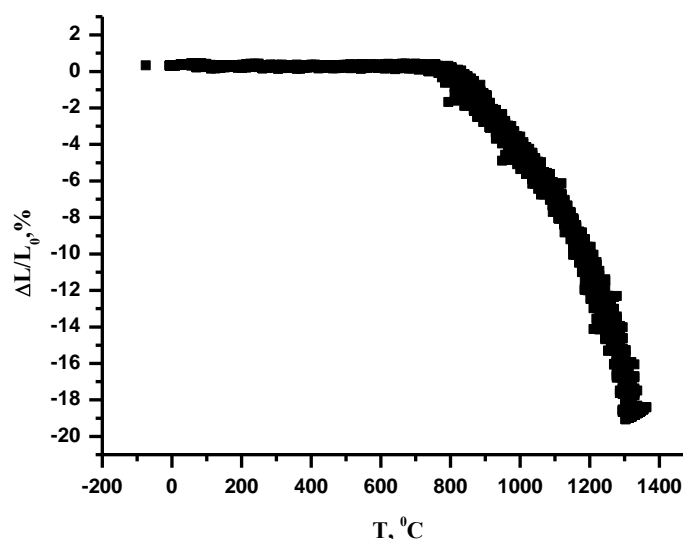


Рис. 2.2.47 Политерма спекания $\text{Ce}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ без учета КТР

На температурных зависимостях изменений линейных размеров образцов общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ в интервале температур 500-600 °C наблюдается пик, соответствующий расширению образцов. Подобные пики обычно появляются в результате фазовых переходов, связанных с изменением структуры. При измерении температурных изменений линейных размеров на спеченном образце (таким образом исключая вклад процессов спекания, вносимый в изменение размеров) состава $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ в области 500-600 °C также наблюдается резкое изменение размеров образца, что свидетельствует о возможных структурных изменениях.

Для подтверждения предположения о существовании фазового перехода в данном температурном интервале, для состава $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ было проведено дополнительное исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG, которое показало, что при температуре около 530 °C на кривой нагревания наблюдается экзоэффект, а на охлаждении при той же температуре эндоэффект, что подтверждает возможность фазового перехода в $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ (рисунок 2.2.48).

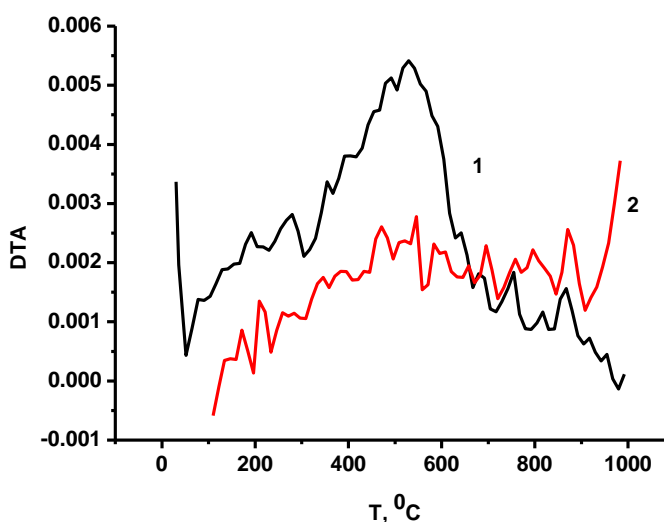


Рис. 2.2.48. Термограмма DTA для состава $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$.

(1) – кривая, полученная при нагревании образца, (2) – кривая, полученная при охлаждении (приведена с обратным знаком).

Так же наличие фазового перехода было подтверждено рентгенографическими исследованиями в широком интервале парциальных давлений кислорода и в широком диапазоне температур. Наличие же двух кубичих фаз при комнатной температуре было зафиксировано при снятии РФА с образцов, отожженных при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и зааленных на воздухе.

Измерение температурных изменений линейных размеров спеченного состава с минимальным содержанием празеодима (0,05 мольных долей) также показало возможность существования фазового перехода, на кривой наблюдается перегиб в интервале температур $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.2.42).

Так как для недопированного оксида церия, а также допированного оксидами других элементов (например, самария, рис. 2.2.47), подобные фазовые переходы не известны, то логично предположить, что они являются следствием введения в структуру оксида ионов празеодима. Тем не менее, необходимы дополнительные исследования образцов общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ (в частности, планируются высокотемпературные рентгеновские исследования) для подтверждения предположения о существовании фазового перехода в данной системе.

Для составов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0,05; 0,30$) рассчитан КТР: в интервале температур от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры предполагаемого фазового перехода размеры образцов $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ изменяются линейно, КТР составляет $10,7 \cdot 10^{-6}$ и $9,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно. После критической температуры изменение размеров образца также

линейно, но резко возрастает КТР и составляет для $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ $19,53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ $36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Для состава $\text{Ce}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ рассчитан КТР в интервале температур от 20°C до 1200°C размеры образца изменяются линейно, КТР составляет $1,97 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что согласуется с литературными данными [30].

Выбор условий формирования керамики общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0 - 0.30$)

На основании анализа экспериментальных кривых, был выбран температурный режим спекания. Плотную керамику ожидали получить при температуре 1200°C .

Образцы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ в форме плоскопараллельных таблеток, спрессованные под давлением 60 кг/см^2 , спекались при температуре 1200°C . Результаты спекания представлены в таблице 2.2.15. Так как образцы обладают цилиндрической формой, близкой к идеальной, то плотность полученной керамики рассчитывали из их геометрических размеров. В таблице представлена относительная плотность в процентах от теоретической. Теоретическая плотность рассчитана из рентгеноструктурных данных.

Таблица 2.2.15 Результаты спекания $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$

| Состав | Температурный режим спекания, $^\circ\text{C}$ | Время спекания, час | Относительная плотность, % |
|---|--|---------------------|----------------------------|
| CeO_2 | 1200 | 12 | 90 |
| $\text{Ce}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 87 |
| $\text{Ce}_{0,91}\text{Sm}_{0,09}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 81 |
| $\text{Ce}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 79 |
| $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 74 |

Относительная плотность полученной керамики уменьшается при увеличении содержания в ней самария, что согласуется с литературными данными [40], согласно которым, при увеличении количества допанта в сложном оксиде температура спекания увеличивается.

Образцы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ в форме плоскопараллельных таблеток, спрессованные под давлением 10000 атм (применен метод изостатического прессования), спекались при температурах 1200, 1400°C . Результаты спекания представлены в таблице 2.2.16. Предполагая, что образцы обладают идеальной цилиндрической формы, плотность полученной керамики рассчитывали из их геометрических размеров. В таблице представлена относительная плотность в процентах от теоретической. Теоретическая плотность рассчитана из рентгеноструктурных данных.

При формировании керамики возникли некоторые трудности. Таблетки не выдерживали высоких температур, они трескались и разваливались. Возможно, что такое поведение образцов при спекании вызвано резким расширением, которое происходит именно в результате фазового перехода. Это значительно затрудняет использование материалов общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$. Тем не менее, эти сложности удалось частично решить: при формировании таблеток применили метод изостатического прессования (давление составило 10000 атмосфер), что приводит к равномерному распределению давления по высоте заготовки, и снизили температуру спекания до 1200 °С. В результате получили керамику плотностью не ниже 83,5 % (таблица 2.2.16).

Таблица 2.2.16. Результаты спекания $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$

| Состав | Температурный режим спекания, °С | Время спекания, час | Относительная плотность, % |
|---|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| CeO_2 | 1200 | 12 | 90 |
| $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 89,9 |
| $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 83,5 |
| $\text{Ce}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 86,3 |
| $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 84,5 |
| | 1400 | 12 | 94 |
| $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 86 |
| $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ | 1200 | 12 | 90,5 |

Оценка размера зерен полученной керамики

С помощью оптического микроскопа высокого разрешения (Olympus BX-51) оценили размер зерен керамики, полученной при 1200 и 1400 °С. Для этого поверхность таблетки тщательно отшлифовали и отполировали. Затем таблетку подвергали термическому травлению (выдерживали образцы при температуре 1100 °С в течение двух часов.) для формирования четких границ зерен на поверхности таблетки. Далее исследовалась поверхность таблетки и оценивался размер зерен с помощью оптического микроскопа (отраженный свет).

При температуре спекания 1200 °С размер зерна составил порядка 2 мкм, при 1400 °С – 6 мкм. С повышением температуры спекания происходит укрупнение зерен за счет агломерации более мелких частиц и их спекания (рисунок 2.2.49). Очевидно, что при 1400 °С получается более плотная керамика.



a



б

Рис. 2.2.49. Микрофотографии поверхности керамики состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, размер поля на фотографиях 120x90 мкм.

(a) - температура спекания 1200 °С, (б) – температура спекания 1400 °С.

1.2.5.2 Система BIMEVOX

Процесс спекания керамики BIMEVOX изучен методом дилатометрического анализа в неизотермическом режиме. В первичном эксперименте брикеты изготавливали с использованием 5-10% раствора ПВС для предотвращения повышенной хрупкости брикета. Процесс спекания образцов происходит аналогично независимо от состава и полиморфной модификации твердого раствора. Пример дилатометрической кривой приведен на рис. 2.2.50. При температуре примерно 227 С происходит выгорание связующего, что приводит к уменьшению линейных размеров образца. При дальнейшем нагревании происходит лишь термическое расширение образца, которое сопровождается фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ или $\alpha \rightarrow \gamma$ для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как α -модификация. Наиболее интенсивное спекание начинается при 900 К, максимальная скорость спекания наблюдается выше 1000 К. Съемка в этой температурной

области не выполнялась из-за близости точки плавления образцов (1073-1140 К). При охлаждении после спекания наблюдается типичная дилатометрическая кривая керамики BIMEVOX с разрывом и изменением угла наклона кривых линейного термического расширения при температурах фазовых переходов для соответствующих составов.

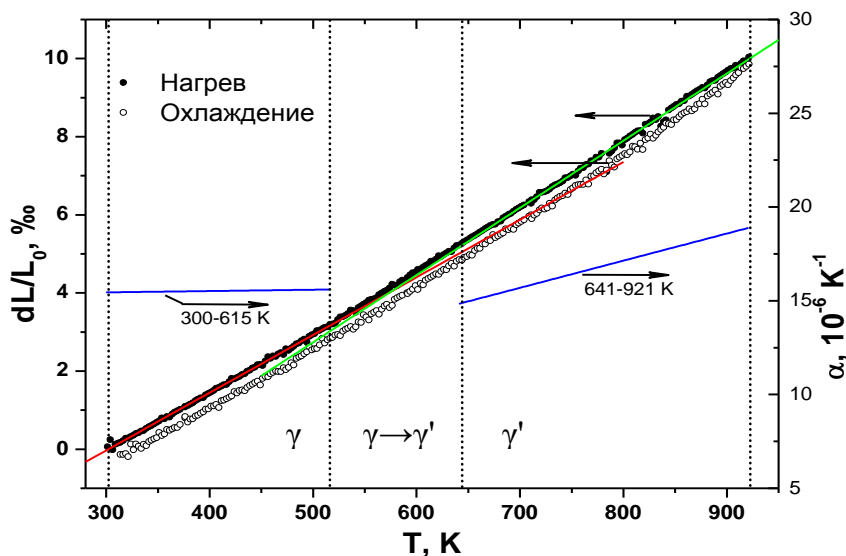


Рис. 2.2.50. Дилатометрическая кривая образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$, синтезированного методом пиролиза ПСК.

Таким образом, образцы твердых растворов BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, являются лучше спеченными, кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму. Значения ЛКТР твердых растворов BIMEVOX при замещении уменьшаются с увеличением содержания допанта и линейно изменяются внутри концентрационной области существования структурных модификаций.

Для оценки качества керамики проведены дилатометрические исследования. По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов (табл. 2.2.17).

Наибольшее значение ЛКТР характерно для высокотемпературной γ -модификации при низких концентрациях допанта и сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция, равным $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная γ -модификация фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ типа порядок-беспорядок сопровождается небольшим изменением КТР, при этом значения ЛКТР, характерные для керамики на основе твердых растворов BIMEVOX, больше по величине, чем присущие материалам из стабилизированного иттрием диоксида циркония ($\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Таблица 2.2.17. Коэффициенты линейного термического расширения BIMEVOX по результатам дилатометрических измерений.

| Me | Синтез | x | Нагревание | | Охлаждение | |
|----|--------------------|------|------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|
| | | | T, K | $\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$ | T, K | $\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$ |
| Fe | твёрдофазный | 0.05 | 300-700 | 14.2 | 300-490 | 14.9 |
| | | | | | 550-700 | 14.6 |
| | | | 770-920 | 19.1 | 760-920 | 21.0 |
| | | 0.4 | 300-670 | 15.1 | 300-650 | 15.5 |
| | | | 780-920 | 18.3 | 745-920 | 17.3 |
| | | | | | | |
| | Метод пиролиза ПСК | 0.05 | 300-700 | 14.2 | 300-490 | 14.9 |
| | | | | | 550-700 | 14.6 |
| | | | 770-920 | 19.1 | 760-920 | 21.0 |
| | | 0.2 | 300-590 | 15.1 | 300-540 | 14.8 |
| | | | 610-920 | 17.1 | 620-920 | 17.6 |
| | | | | | | |
| | | 0.4 | 300-690 | 15.3 | 300-710 | 15.4 |
| | | | 710-920 | 17.0 | 750-920 | 17.9 |
| | | | | | | |
| | | 0.5 | 300-620 | 14.5 | 300-710 | 14.8 |
| | | | 800-920 | 16.7 | 770-920 | 17.2 |
| | | | | | | |

2.2.5 Электрические свойства сложных оксидов

2.2.5.1 Система $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$

Измерения общей удельной электропроводности составов $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ ($x=0; 0.05; 0.20$) в зависимости от температуры на воздухе и содержания допанта проводили двухконтактным методом. Измерения проведены в режиме охлаждения. Результаты представлены на рисунке 2.2.51.

Для системы $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ также как и для недопированного оксида церия наблюдается нелинейная зависимость электропроводности от температуры, что говорит о смешанном типе проводимости.

Для состава $Ce_{0.95}Pr_{0.05}O_{2-\delta}$ наблюдается нестабильность значений электропроводности в интервале температур от 580-830 °C, связанное с нарушением контакта электродов с материалом, которое можно объяснить резким изменением размеров образца при протекании фазового превращения.

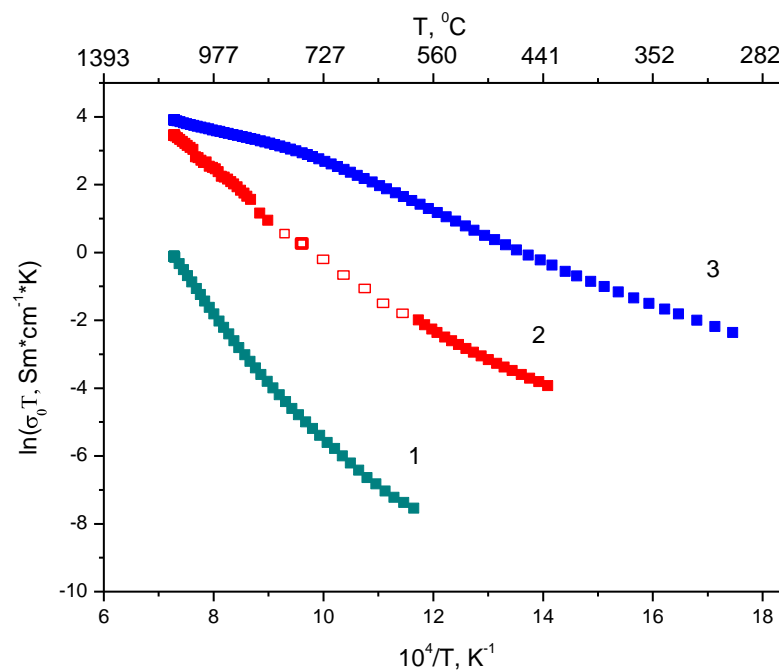


Рис. 2.2.51. . Зависимость общей удельной электропроводности CeO_2 (1); $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (2); $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (3) в координатах $\ln(\sigma_0 T) - 1/T$.

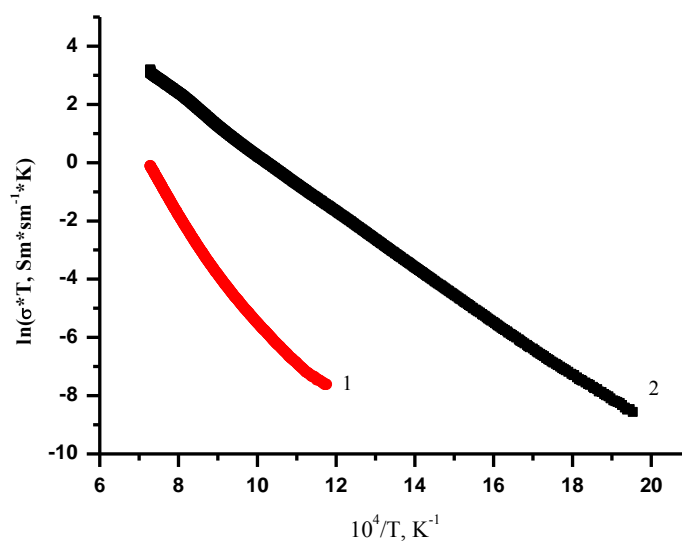


Рис. 2.2.52 Зависимость общей удельной электропроводности CeO_2 (1); $\text{Ce}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ (2) в аррениусовских координатах

На отдельных участках кривых рассчитано значение эффективной энергии активации (таблица 2.2.18) электропроводности по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \frac{A_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2.2.9)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль, T – температура, К, σ – общая удельная электропроводность, См*см⁻¹.

Таблица 2.2.18 Эффективная энергия активации проводимости для $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$

| Вещество | Температурный интервал, °C | Значение эффективной энергии активации, эВ |
|---|----------------------------|--|
| CeO_2 | 570 – 800 | 1,1 |
| | 800 - 1100 | 1,8 |
| $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ | 435 - 580 | 0,66 |
| | 830 - 1100 | 1,2 |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ | 300 – 430 | 0,5 |
| | 430 – 740 | 0,65 |
| | 740 - 1100 | 0,36 |
| $\text{Ce}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{O}_{2-\delta}$ | 300 – 1100 | 0.83 |

Из представленных зависимостей видно, что с ростом температуры электропроводность увеличивается. С увеличением количества допанта эффективная энергия активации проводимости уменьшается, общая электропроводность возрастает.

Для недопированного диоксида церия при температуре 800 °C наблюдается изменение угла наклона кривой. Вероятно, при высоких температурах происходит частичное восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} . Это приводит к появлению вакансий кислорода, в результате чего возрастает ионная составляющая проводимости, что приводит к увеличению эффективной энергии активации. В случае допированного оксида церия наблюдается подобное поведение кривой при более низкой температуре. Кроме того, изменение характера проводимости при температуре около 430°C может быть обусловлено обнаруженным фазовым переходом в системе.

Из полученных зависимостей нельзя однозначно судить о характере проводимости. Для установления соотношения электронной и ионной проводимости необходимы дальнейшие исследования, в частности измерение чисел переноса с использованием блокирующих электродов из YSZ либо методом измерения термо-ЭДС. Тем не менее, эксперимент показал, что величина удельной электропроводности полученных образцов является достаточной для применения их в качестве электронно-ионных проводников в случае высокой доли кислородной проводимости.

2.2.5.2 Система BIMEVOX

Электропроводность образцов сложных оксидов BIMEVOX исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе [31]. Годограф импеданса типичного поликристаллического проводника состоит из высокочастотного полукруга, описывающего электрические свойства зерен (или кристаллитов) материала (обозначается индексом b), и дополнительного низкочастотного вклада, связанного с блокирующими перенос заряда эффектами на границах зерен (обозначается индексом gb).

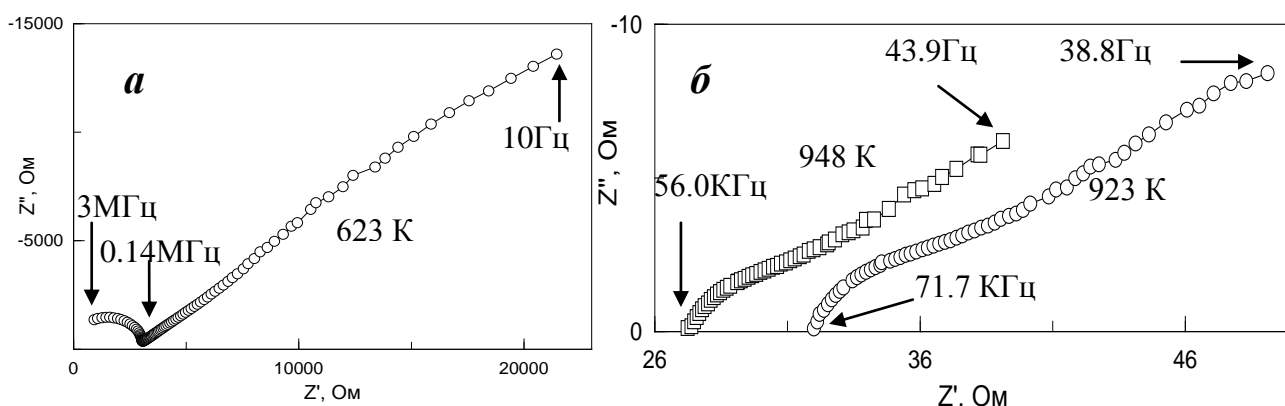


Рис. 2.2.53. Типичные годографы импеданса для ячейки

Pt / $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ / Pt: а) – в низкотемпературной области;

б) – в высокотемпературной области.

По результатам импедансных измерений построены зависимости общей проводимости поликристаллических образцов твердых растворов BIMEVOX от температуры. На рис. 2.2.54 представлены политермы проводимости твердых растворов BIMEVOX с различным количеством заместителя. Ход зависимостей согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций (табл. 2.2.6): при наличии фазовых переходов внутри интервала на политермах фиксируются изменения наклона зависимостей.

Состав твердых растворов (как качественный, так и количественный) оказывает заметное влияние на его проводящие характеристики. Для твердых растворов BIMEVOX характерным является увеличение общей проводимости при увеличении содержания допанта до определенного уровня с дальнейшим ее уменьшением. Для BIMEVOX это характерно при $x = 0.05$. Существует предположение, что при определенном содержании допанта образуется наибольшее количество атомных дефектов, что приводит к увеличению проводимости по кислороду. При большей концентрации допанта,

происходит взаимодействие дефектов с образованием комплексов и ассоциатов, что приводит к уменьшению проводимости.

Политермы удельной электропроводности твердых растворов BIFEVOX приведены на рисунке 2.2.54. Значения энергий активации общей электропроводности твердых растворов BIFEVOX приведены в таблице 2.2.19. Наименьшая энергия активации проводимости характерна для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как γ -модификация, при температурах выше 800 К, когда они существуют в виде разупорядоченной γ' -фазы.

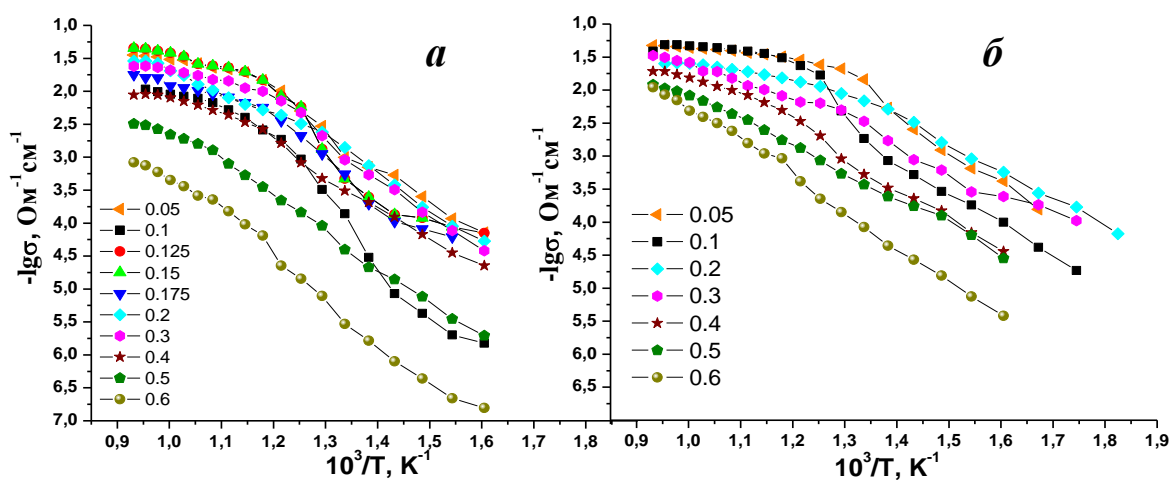


Рис. 2.2.54. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$:

а) твердофазный синтез; б) синтез пиролизом ПСК.

Таблица 2.2.19. Электрофизические характеристики

твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$.

| Состав $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, x | Синтез по керамической технологии | | Синтез через жидкие прекурсоры | |
|---|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| | T , К | $E_{\text{акт.}}$, эВ | T , К | $E_{\text{акт.}}$, эВ |
| 0.05 | 1023-873 | 0.26 | 1073-773 | 0.19 |
| | 848-748 | 1.47 | 748-673 | 1.42 |
| | 723-623 | 0.96 | 673-598 | 0.93 |
| 0.1 | 1073-848 | 0.51 | 1048-823 | 0.22 |
| | 823-698 | 2.18 | 798-723 | 1.98 |
| | 673-623 | 0.76 | 723-523 | 0.91 |
| 0.2 | 1073-773 | 0.65 | 948-748 | 0.35 |
| | 773-623 | 1.10 | 748-523 | 0.83 |
| 0.3 | 1073-823 | 0.36 | 1048-798 | 0.50 |
| | 773-623 | 1.09 | 773-523 | 0.74 |
| 0.4 | 1073-848 | 0.52 | 1048-823 | 0.56 |
| | 798-623 | 0.89 | 798-623 | 0.93 |
| 0.5 | 1073-923 | 0.54 | 1073-823 | 0.69 |
| | 873-623 | 1.08 | 823-623 | 0.80 |
| 0.6 | 1073-848 | 0.90 | 1073-848 | 0.89 |
| | 823-623 | 1.17 | 823-623 | 1.03 |

Размерные характеристики также оказывают заметное влияние на общую электропроводность поликристаллических материалов. Порошки твердых растворов BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, имеют более узкое распределение по размерам и, как правило, меньший размер зерен. Керамика, полученная из таких порошков, по сравнению с порошками, синтезированными твердофазным методом, лучше спекается, образуя более крупные кристаллиты. В результате уменьшается протяженность границ зерен и соответственно, зернограничный вклад в импеданс материалов. Вклады различных составляющих в общее сопротивление BIMEVOX показаны на рис. 2.2.55 на примере образца, для которого в наиболее широком температурном интервале удалось выделить вклады объемного и зернограничного сопротивления.

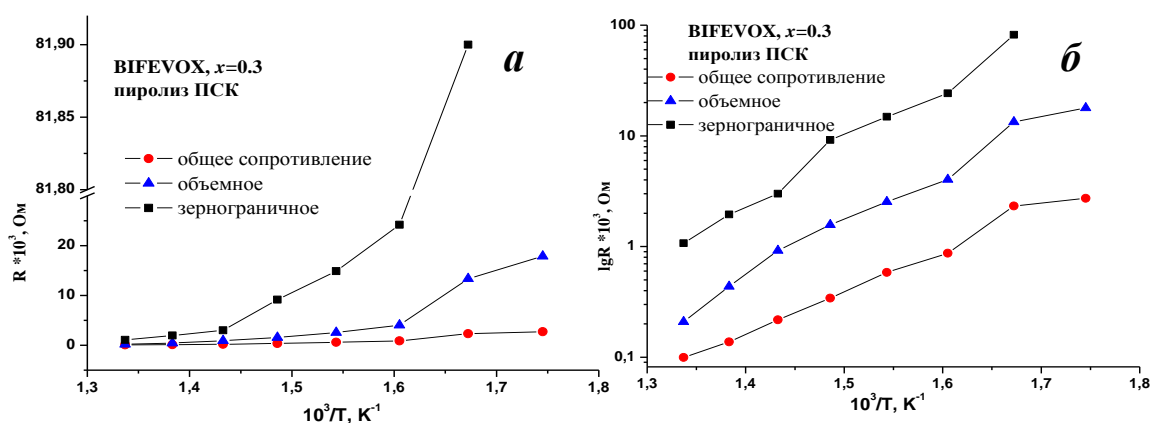


Рис. 2.2.55. Вклады в сопротивление для образцов $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$ в линейных (а) и логарифмических (б) координатах.

В целом, проводимость образцов BIMEVOX, полученных по растворным технологиям, в большинстве случаев выше, чем для образцов, полученных твердофазным способом. Разница составляет 0.5-1 порядок во всем исследованном температурном интервале. Однако ход температурных зависимостей проводимости не меняется при смене способа синтеза.

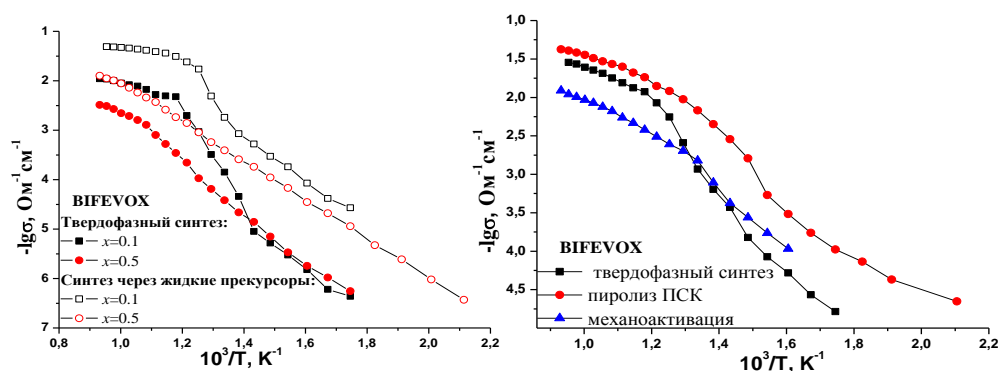


Рис. 2.2.56. Проводимость образцов BIFEVOX, синтезированных различными методами: а) $x = 0.1$ и $x = 0.5$; б) $x = 0.3$.

Значения общей электропроводности твердых растворов BIMEVOX различного состава при температурах 673 К и 1023 К приведены в табл. 2.2.20.

Таблица 2.2.20. Электропроводность BIMEVOX.

| Me | x | Модификация (Пр.гр.) | σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹ | |
|----|------|----------------------|--|----------------------|
| | | | 750 С | 400 С |
| Fe | 0.05 | α (C2/m) | $3.31 \cdot 10^{-2}$ | $2.51 \cdot 10^{-4}$ |
| | 0.3 | γ (I4/mmm) | $2.29 \cdot 10^{-2}$ | $1.48 \cdot 10^{-4}$ |
| | 0.4 | | $8.71 \cdot 10^{-3}$ | $6.76 \cdot 10^{-5}$ |
| | 0.6 | α (Aba2) | $5.89 \cdot 10^{-4}$ | $4.37 \cdot 10^{-7}$ |
| Cr | 0.1 | β (Amam) | $2.14 \cdot 10^{-2}$ | $1.86 \cdot 10^{-6}$ |
| | 0.2 | | $1.29 \cdot 10^{-2}$ | $5.75 \cdot 10^{-6}$ |
| | 0.3 | | $3.31 \cdot 10^{-2}$ | $1.45 \cdot 10^{-6}$ |
| | 0.4 | γ (I4/mmm) | $1.7 \cdot 10^{-3}$ | $1.82 \cdot 10^{-6}$ |

Таким образом, электропроводность твердых растворов семейства BIMEVOX исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Годографы импеданса электрохимических ячеек BIMEVOX независимо от состава и метода синтеза имеют типичный для кислородно-ионных проводников вид. По результатам импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости, на которых имеются перегибы при температурах, соответствующих структурным фазовым переходам в твердых растворах. Показано, что электропроводность керамики, изготовленной из порошков, полученных методом пиролиза ПСК, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом.

3. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе выполнения теоретических и экспериментальных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Сложные оксиды семейств $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05-0,3$; $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$), BIMEVOX, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ синтезированы различными методами: стандартный керамический синтез, механохимическая активация, пиролиз ПСК. Определен фазовый состав полученных катализаторов, гранулометрический состав, нестехиометрия. Каталитические материалы имеют полидисперсное распределение частиц по размеру, что говорит об образовании устойчивых агломератов, позволяющих сохранять удельную поверхность при многократном использовании катализаторов.

Для материалов мембран определены границы существования твердых растворов, определены температурные и концентрационные области существования различных полиморфных модификаций. Установлена взаимосвязь размерных характеристик порошков с качеством полученной керамики. Для образцов, синтезированных методом пиролиза ПСК, характерно более узкое распределение зерен по размеру, что приводит к образованию хорошо спеченной керамики с более крупными кристаллитами.

2. Измерена удельная поверхность полученных катализаторов на основе сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$). На удельную поверхность катализатора влияет не только выбор метода синтеза, но и условия проведения одного метода, в частности концентрация исходной полимерно-солевой композиции, способ проведения окончательной термообработки. Были выбраны оптимальные условия проведения синтеза методом пиролиза ПСК для получения ультрадисперсных порошков с максимальной удельной поверхностью. Пиролиз следует проводить из разбавленных растворов ПСК, содержащих избыток полимера, а термообработку проводить в одну стадию.

3. Изучена каталитическая активность катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$) в реакции окисления сажи. Наибольшей каталитической активностью катализаторы валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ обладают при допировании цезием. В данной системе на каталитическую активность влияет природа допанта, а не его количество, во всех изученных концентрационных областях. При изучении системы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ обнаружено, что количество допанта оказывает влияние на каталитическую активность. Введение в ванадат лантана по отдельности, как ионов цезия, так и ионов меди, приводит к увеличению каталитической активности. Наибольшей активностью в реакции конверсии сажи

обладали катализаторы с содержанием допанта, равного 0,2. При введении второго допирующего иона в ванадат лантана, наблюдается резкий скачок каталитической активности в реакции окисления сажи. На каталитическую активность большее влияние оказывает содержание цезия, что может быть связано с большей активностью данных каталитических центров.

4. Методом формально-кинетического анализа определено, что процесс каталитического окисления сажи при использовании катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ описывается уравнением сжимающегося цилиндра, а значит, лимитируется стадией химического взаимодействия. Зависимость энергии активации от состава имеет нелинейный и достаточно сложный характер. При постоянном количестве цезия минимальное значение рассчитанной энергии активации у катализатора $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ (43,9 кДж*моль⁻¹), при постоянном количестве меди – у катализатора $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ (38,1 кДж*моль⁻¹). Процесс каталитического окисления сажи при использовании катализаторов валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ описывается уравнением Анти-Яндера и лимитируется противодиффузией, то есть отводом продуктов реакции. Это может быть связано с тем, что в реальной саже, помимо углерода адсорбированных органических веществ, содержатся несгораемые неорганические примеси, например оксид железа. При сгорании на поверхности сажиобразуется плотный слой неорганических остатков, что и приводит к возникновению диффузионных затруднений.

5. Методами ТГ и ДТА в политермическом режиме определили температуры зажигания катализаторов на основе ультрадисперсных порошков семейств $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05-0,3$; $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$), BIMEVOX. Наименьшей температурой зажигания обладают катализаторы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ при одновременном содержании обоих допантов ($x=0,2$ и $0,3$; $y=0,2$ и $0,3$) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$. Катализаторы BIMEVOX обладали самой высокой температурой зажигания. Результаты изучения каталитической активности в политермическом и изотермическом режимах хорошо согласуются.

6. Изучена каталитическая активность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0-0,3$; $y=0-0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$) в реакции окисления монооксида углерода в зависимости от состава. В системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ на каталитическую активность большее влияние оказывает природа допанта, а не его количество, как и в реакции окисления сажи. Наибольшую каталитическую активность имеют катализаторы на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$.

7. При применении в промышленности рекомендуется комплексное использование катализаторов с высокой и низкой энергией активации для того, чтобы реакция конверсии сажи начиналась при низких температурах и эффективно проходила при высоких, а также использование катализатора, эффективно дожигającego угарный газ, так как данные сложноокисидные катализаторы не слишком эффективны по отношению к реакции окисления CO.

8. Дилатометрическим методом определены условия получения плотной керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX, термомеханические характеристики керамических образцов. Рассчитаны КТР, найдена взаимосвязь КТР с составом материала. Наибольшее значение КТР сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция (возможного материала электрода для электролитов BIMEVOX), равным $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и характерно для высокотемпературной γ -модификации BIMEVOX при низких концентрациях допанта. Для состава $\text{Ce}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ КТР составляет $1,97 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ КТР составляет $10,7 \cdot 10^{-6}$ и $9,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Дилатометрическим методом в сочетании с высокотемпературным РФА были зафиксированы фазовые переходы в системах $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX. В первом случае это распад твердого раствора, существующего при температурах выше 500°C на две кубические решетки. А для системы BIMEVOX – это ряд полиморфных превращений (α , β и γ). Выявлены интервалы термической стабильности. Наибольшей устойчивостью обладают образцы состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, что делает возможным их использование в качестве материалов для изготовления мембран для электрохимических устройств.

9. Изучена общая электропроводность керамических материалов на основе ультрадисперсных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX. Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлено, что проводимость BIMEVOX имеет преимущественно кислородную проводимость, с исчезающе малым вкладом электронной проводимости в области средних температур. Наибольшие значения электропроводности из исследованных твердых растворов имеют составы BIFEVOX при средних значениях концентрации допанта. Электропроводность керамики, изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом.

По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективными для использования в качестве материалов для мембран в электрохимических устройствах можно признать керамические материалы состава BIFEVOX, синтезированные методом пиролиза ПСК, благодаря оптимальному сочетанию электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости. В качестве

материалов для катализаторов окисления углеродсодержащих веществ (сажа, как компонент выброса дизельных двигателей, угарный газ) наиболее перспективны ванадаты лантана, совместно допированные щелочным и переходным металлами ($\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$), а так же оксиды церия, допированные щелочными металлами ($\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$), благодаря высокой каталитической активности в реакциях окисления угарного газа и сажи, как компонентов выбросов дизельных двигателей, термической устойчивости.

3.1 МОДЕЛИ, МЕТОДЫ, ПРОГРАММЫ И АЛГОРИТМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ УВЕЛИЧИТЬ ОБЪЕМ ЗНАНИЙ ДЛЯ БОЛЕЕ ГЛУБОКОГО ПОНИМАНИЯ ИЗУЧАЕМОГО ПРЕДМЕТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, МЕХАНИЗМОВ ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

В работе использован следующий алгоритм исследования керамических материалов на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических устройств:

1) Обзор имеющихся в литературе данных по материалам, используемым для электрохимических устройств и требованиям, предъявляемым к ним, методам получения и исследования физико-химических свойств.

2) Синтез оксидных порошков семейств $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Cs}$, $\text{M}=\text{Cu}$, $x=0 - 0,6$, $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}$, Sm , Cs , Cu), BIMEVOX , $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ с использованием различных методик, позволяющих получать материалы одного состава с различными свойствами.

3) Исследование областей гомогенности твердых растворов, концентрационных диапазонов устойчивого существования различных структурных модификаций для материалов мембран. Исследование фазового состава катализаторов вне области гомогенности. Диаграммы плавкости гетерогенной каталитической системы.

4) Исследование каталитической активности материалов в реакциях окисления угарного газа и сажи, как компонентов выброса дизельных двигателей.

5) Исследование термической стабильности материалов, предназначенных для использования в качестве компонентов мембран и катализаторов, в условиях их работы (температур, окислительно-восстановительных условий, длительности температурного воздействия).

6) Изучение условий неизотермического спекания, определение условий получения плотной керамики, определение термомеханических характеристик образцов, установление взаимосвязи значений коэффициентов термического расширения с составом материала и использованным методом синтеза.

7) Исследование электротранспортных свойств керамических сложнооксидных материалов на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}$), BIMEVOX, в широких температурных и концентрационных интервалах. Определение типа проводимости.

Данный алгоритм исследования керамических материалов на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических устройств, перспективных для использования на практике в качестве материалов для изготовления каталитических устройств для дожига углеродсодержащих веществ, а так же материалов для изготовления мембран для электрохимических устройств, с применением разнообразных современных методик позволяет проследить все закономерности от синтеза сложнооксидных порошков к свойствам керамики и получать материалы с заданными свойствами путем целенаправленного варьирования состава, методов получения, условий реализации одного и того же метода. Подход такого рода позволяет также подбирать материалы конкретного состава для определенных целей, а именно для использования в качестве активных материалов для каталитических систем, электрохимических устройств, таких как кислородные мембраны, кислородные сенсоры и другие.

Показана необходимость применения комплексного подхода к исследованию физико-химических свойств оксидных порошков на основе ультрадисперсных порошков систем $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Cs}$, $\text{M}=\text{Cu}$, $x=0 - 0,6$, $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Cs}, \text{Cu}$), BIMEVOX, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$. В результате такого комплексного подхода можно выбрать круг объектов, перспективных для практического использования и дальнейшего внедрения в технику и технологию в качестве материалов для изготовления каталитических систем для защиты окружающей среды и мембран в электрохимических устройствах.

3.2 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ НИР В РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ

В последнее время остро стоит проблема комплексной очистки промышленных отходящих газов. В воздух промышленностью выбрасывается широкий спектр вредных веществ, в различных сочетаниях, таких как угарный газ, сажа, алифатические и ароматические углеводороды различных классов, включая канцерогенные, спирты, кетоны, эфиры, альдегиды, гетеросоединения, оксиды азота и пр. Подобные загрязнения весьма плохо сказываются на состоянии окружающей среды и здоровья человека.

Использование каталитических методов позволяет проводить очистку отходящих газов наиболее эффективно и безотходно, отличается относительной простотой реализации процессов, хотя само по себе относится к прецизионным наукоемким

технологиям. Сложнооксидные катализаторы, в том числе нанесенные, являются одним из перспективных средств защиты атмосферы от выбросов углеродсодержащих веществ. К таким катализаторам, в частности, относятся ванадат лантана, допированный цезием, оксид церия с добавками, например, празеодима, манганиты лантана, допированные серебром.

В настоящее время большой интерес представляет получение сложных оксидов в виде нанопорошков и субмикронных систем. У таких материалов в зависимости от условий получения могут быть сформированы заданные свойства. С одной стороны они позволяют создавать плотную керамику, газоплотные покрытия, например, для кислородных мембран, анодов для твердооксидных топливных элементов. С другой стороны они служат основой для получения высокоактивных катализаторов, используемых в органическом синтезе, термокаталитических устройствах защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ и т.д.

Данный проект сосредоточен на выборе методов получения соединений семейств $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Cs}, \text{Cu}$), $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, BIMEVOX, комплексном изучении физикохимических свойств, получаемых сложнооксидных фаз, аттестации соединений и исследовании каталитических и электротранспортных характеристик изучаемых материалов в зависимости от состава и температуры с использованием комплекса современных физико-химических методов.

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, необходимых для разработки каталитических и электрохимических устройств, можно выделить следующее:

1. Сложные оксиды семейств $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05-0,3$; $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$), BIMEVOX, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ синтезированы различными методами: стандартный керамический синтез, механохимическая активация, пиролиз ПСК. Определен фазовый состав полученных катализаторов, гранулометрический состав, нестехиометрия.

Для материалов мембран определены границы существования твердых растворов, определены температурные и концентрационные области существования различных полиморфных модификаций. Установлена взаимосвязь размерных характеристик порошков с качеством полученной керамики.

2. Измерена удельная поверхность полученных катализаторов на основе сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$). Выбраны оптимальные условия проведения синтеза методом пиролиза ПСК для получения ультрадисперсных порошков с максимальной удельной поверхностью.

3. Изучена каталитическая активность катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$) в реакции окисления сажи. Катализаторы валового состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ наибольшей каталитической активностью обладают при допировании цезием. Наличие обоих допантов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ приводит к резкому скачку каталитической активности в реакции окисления сажи. На каталитическую активность большее влияние оказывает содержание цезия, что может быть связано с большей активностью данных каталитических центров.

4. Изучены константы скорости процесса окисления сажи, рассчитаны энергии активации. При постоянном количестве цезия минимальное значение рассчитанной энергии активации у катализатора $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ ($43,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), при постоянном количестве меди – у катализатора $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ ($38,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Зависимость энергии активации от состава имеет нелинейный и достаточно сложный характер.

5. Методами ТГ и ДТА в политермическом режиме определили температуры зажигания катализаторов на основе ультрадисперсных порошков семейств $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($x=0,05-0,3$; $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$), BIMEVOX. Наименьшей температурой зажигания обладают катализаторы $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ при одновременном содержании обоих допантов ($x=0,2$ и $0,3$; $y=0,2$ и $0,3$) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$. Катализаторы BIMEVOX обладали самой высокой температурой зажигания. Результаты изучения каталитической активности в политермическом и изотермическом режимах хорошо согласуются.

6. Изучена каталитическая активность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0 - 0,3$; $y=0 - 0,3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cu}, \text{Cs}$) в реакции окисления монооксида углерода в зависимости от состава. Определены температуры зажигания катализаторов в реакции окисления CO.

7. При применении в промышленности рекомендуется комплексное использование катализаторов с высокой и низкой энергией активации для того, чтобы реакция конверсии сажи начиналась при низких температурах и эффективно проходила при высоких.

8. Дилатометрическим методом определены условия получения плотной керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX, термомеханические характеристики керамических образцов. Рассчитаны КТР, найдена взаимосвязь КТР с составом материала.

Дилатометрическим методом в сочетании с высокотемпературным РФА были зафиксированы фазовые переходы в системах $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX. Выявлены интервалы термической стабильности.

9. Изучена общая электропроводность керамических материалов на основе ультрадисперсных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ и BIMEVOX. Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлено, что проводимость BIMEVOX имеет преимущественно кислородную проводимость, с исчезающе малым вкладом электронной проводимости в области средних температур.

10. Для практического использования рекомендуются керамические материалы на основе ультрадисперсных порошков $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ для использования в качестве материалов при изготовлении каталитических устройств. Для материалов при изготовлении мембран рекомендуются сложнооксидные соединения семейства BIFEVOX и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2\pm\delta}$.

Данная работа посвящена важному направлению физической химии – поиску и изучению каталитических материалов, а так же материалов с высокой кислородной проводимостью для изготовления мембран для электрохимических устройств, работающих в области средних температур. В работе дано убедительное обоснование выбора и актуальности темы, четко определены направления, объекты и цели исследования. Комплексом современных физико-химических методов выполнены разносторонние исследования функциональных характеристик керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков различных семейств, которые предполагается использовать в качестве материалов для изготовления каталитических систем и мембран для электрохимических устройств.

По результатам выполненных комплексных исследований выявлены наиболее перспективные составы, обладающие высокой каталитической активностью, электропроводящими свойствами и устойчивостью в условиях работы.

Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, катализу, химии твердого тела. Полученные результаты могут быть использованы для создания различных электрохимических устройств.

4. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

4.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПУБЛИКАЦИЯХ

В рамках проведения НИР была опубликована 1 статья Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций» в журнале прикладной химии (журнал ВАК) с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Ссылка на статью:

Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 6. с. 1047 – 1050.

4.2 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ ПО ОТКРЫТОМУ ОПУБЛИКОВАНИЮ

Председатель экспертной комиссии в лице декана химического факультета Уральского государственного университета Черепанова Владимира Александровича, рассмотрев статью Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций», заключил, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати. Оригинал экспертного заключения о возможности опубликования статьи Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций» представлен в приложении 1.

4.3 КОПИИ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ ВАК ИЛИ ЗАРУБЕЖНОМ ЖУРНАЛЕ С ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ ССЫЛКОЙ НА ПРОВЕДЕНИЕ НИР В РАМКАХ РЕАЛИЗАЦИИ ФЦП «НАУЧНЫЕ И НАУЧНО- ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ» НА 2009 – 2013 ГОДЫ

В рамках проведения НИР была опубликована 1 статья Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций» в журнале ВАК с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации

ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Копия 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы представлена в приложении 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований по разработке наиболее оптимальных способов получения керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков для изготовления каталитических устройств и мембран, исследований процессов фазообразования, их особенностей при использовании различных методов синтеза, структурной аттестации, определении гранулометрического состава, площади поверхности, процессов спекания оксидных порошков, каталитических, электрофизических характеристик сложных оксидов, получена и аттестована керамика с соответствующими функциональными характеристиками. Даны рекомендации по выбору наиболее оптимального метода синтеза и условий его реализации.

На основе выполненных исследований по изучению каталитических свойств материалов, определению температурного интервала работы катализаторов, условий получения плотной керамики, электротранспортных свойств, устойчивости материалов при термическом воздействии можно сделать вывод, что в ряду исследуемых материалов наиболее перспективными для использования в качестве материалов для изготовления каталитических систем и мембран для электрохимических устройств можно признать ванадаты лантана, совместно допированные щелочным и переходным металлами ($\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$), а так же оксиды церия, допированные щелочными металлами ($\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2\pm\delta}$), BIFEVOX благодаря оптимальному сочетанию функциональных свойств.

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований были получены сложнооксидные фазы $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{Me}=\text{Pr}, \text{Sm}$), $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, BIMEVOX исследованы функциональные характеристики ультрадисперсных порошков на основе полученных сложнооксидных соединений, выбраны составы наиболее перспективные для использования в качестве материалов для каталитических систем и мембран в электрохимических устройствах. Проведены обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы в статье в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (1 публикация).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Остроушко А.А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. Екб.: изд УрГУ, 2002.
2. Остроушко А.А. Каталитическое действие неоргонических ионов на окислительно-восстановительные процессы в полимерно-солевых композиций при синтезе сложнооксидных материалов // Неорг. Матер. 2004.Т.40 №3 с. 312-316.
3. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден и ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. Вып. 12. с. 1490-1498.
4. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Российский химический журнал. 1998. Т. XLII. С. 123-133.
5. JCPDS - Internation Centre for Diffraction Data. 2000. PCPDFWiN v. 2.1.
6. Fagg D.P., Kharton V.V., Shaula A., Marozau I.P., Frade J.R. Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of $\text{Ce}(\text{Pr},\text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$. //J. Solid State Ionics. 2005. V.176. P.1723-1730.
7. Kurek P., Fafilek G. Comparative two- and four-probe impedance measurements on BICUVOX.10 // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 151-158.
8. Курбатов Д.И., Панкова И.А., Определение меди (3+) и активного кислорода в высокотемпературных сверхпроводящих керамиках. // Заводская лаборатория –1991. -№ 1 с 13-14
9. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.
10. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О. // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. №2. С.258-262.
11. Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. // ЖПХ. 2010. Т.83. №6. с. 1047-1050.
12. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. VII. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители для катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227 с.
13. Lasure S., Vernochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G., Mairesse G. Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 117-123.

14. Буянова Е.С., Жуковский В.М., Лопатина Е.С., Ивановская В.В., Райтенко Е.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе ванадата висмута // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 3. С. 256-261.
15. Paydar M.H., Hadian A.M., Fafilek G. Ionic conductivity and crystal structure relationships in Ti/Cu substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // J. Materials Science. 2004. V. 39. P. 1357-1361.
16. Аввакумов Е.Г., Рыков А.И., Савченко Л.М., Осипян В.Г. Механическая активация реакций синтеза слоистых соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ // Изв. Сибирского отделения Академии наук СССР. Сер. химических наук. 1989. № 1. С. 28-32.
17. Abrahams I., Krok F., Nelstrop I.A.G. Defect structure of quenched γ – BICOVOX by combined X – ray and neutron powder diffraction // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 57-65.
18. Некрасов Б.В. Основы общей химии, т. 3. Химия, 1970. 256 с.
19. Galembeck A., Alves O.L. Bismut vanadate synthesis by metallo-organic decomposition: thermal decomposition study and particle size control // J. Materials Science. 2002. V. 37. P. 1923-1927.
20. Range H., Siv A., Oeivind J. Electric and catalytic properties of doped LaMnO_3 . // J. Solid. State Chem. 1993. V. 66. №3-4. P. 207-218
21. J.A.M. van Roosmalen, P. Van Vlaanderen, and E.H.P. Cordfunke. Phases in the Perovskite-type $\text{LaMnO}_3+\delta$ Solid Solution and the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ Phase Diagram // Journal of Solid State Chemistry. 1995. v. 114. p. 516 – 523.
22. J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai et al. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ // Solid State Ionics. 2000. v. 129. p. 163-177.
23. Range H., Siv A., Oeivind J. Electric and catalytic properties of doped LaMnO_3 . // J. Solid. State Chem. 1993. V. 66. №3-4. P. 207-218
24. Itoh M., Shimura T., Yu J-D., Hayashi T., Inaguma Y. Structure dependence of the ferromagnetic transition temperature in rhombohedral $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ and Sr). // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. №17. P. 12522-12525.
25. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов, модифицированных сложнооксидными композициями. Пермь: Изд-во Перм. гос. тех. Ун-та, 2008. 204 с.
26. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.

27. Балыгин В.П., Ефремов О.А. Кинетические особенности процессов газофазного окисления гетерогенных углеродных материалов. //Тез. Докл. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003. с.311.
28. Жуковский В.М., Нейман А.Я. Формально-кинетический анализ твердофазных взаимодействий. Свердловск : изд. УрГУ, 1979.
29. Райдил и Тейлор Катализ в теории и практике Ленинград, Госхимиздат, 1933.- 416с.
30. Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria.// J. Solid State Ionics, V.129, 2000, p.63-94.
31. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 335 с.